

etwas beschädigten Tuberkelbazillen vollends unschädlich zu machen vermag, daß dagegen die an sich geringgradigen Abwehrkräfte des Meerschweinchens oder Kaninchens nicht ausreichen, um den Heileffekt zu vollenden. Die nach den bisherigen Erfahrungen bei Tuberkulose wirksamen Chemotherapeutika, besonders die Goldpräparate, gehören eben offenbar zu denjenigen Verbindungen, welche nur eine Schwächung, aber keine Abtötung der Erreger herbeizuführen vermögen und deshalb der Mitwirkung des Organismus bei der Heilung unbedingt bedürfen.

Bekanntlich war das Quecksilber über 400 Jahre lang das einzige Mittel, welches zur wirksamen Behandlung der Syphilis zur Verfügung stand. Ein grundlegender Fortschritt wurde hier erst dann erzielt, nachdem man nicht mehr auf das tastende Erproben am kranken Menschen angewiesen, vielmehr die Möglichkeit einer systematischen Bearbeitung des Problems im Tierversuch geschaffen war. Ohne diese Möglichkeit wäre das Salvarsan wohl kaum gefunden worden. Daß auf dem Gebiete der Tuberkulose bisher noch kein entscheidender Erfolg erreicht wurde, ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß es hier

bisher noch nicht gelungen ist, die nötigen experimentellen Vorbedingungen zu schaffen.

Ebenso wie bei der Quecksilberbehandlung der Syphilis hat auch bei der Goldtherapie der Tuberkulose die Anwendung hoher Dosen deshalb keinen Zweck, weil eine Sterilisierung des infizierten Organismus auf diese Weise nicht erreicht werden kann, zumal die für die klinische Ausheilung erforderliche Schwächung der Erreger anscheinend schon durch kleine Dosen in schonender Weise bewirkt wird. Die Anwendung größerer Heilmitteldosen hätte nur dann eine Berechtigung, wenn dadurch eine Vernichtung sämtlicher im erkrankten Organismus vorhandener Tuberkelbazillen bewirkt werden könnte. Davon sind wir aber leider noch weit entfernt. Um dahin zu gelangen, müßte es in gleicher Weise, wie bei der Syphilis, der Malaria und anderen infektiösen Krankheiten möglich sein, im Tierversuch ganze chemische Körperklassen in systematischer Weise auf therapeutisch brauchbare Substanzen durchzuuntersuchen. Solange dies aber nicht der Fall ist, sind wir nach wie vor auf vorsichtiges Weitertasten angewiesen. [A. 59.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Nordwestdeutschen und Südwestdeutschen Chemiedozenten vom 22. bis 25. April 1937 in Bonn

G. Hahn, Frankfurt a. M.: „Über eine durch dreiwertigen, gesättigten Stickstoff hervorgerufene Raumisomerie.“

Anlaßlich der unter physiologischen Bedingungen vorgenommenen Kondensation von Formaldehyd und Tetrahydropapaverin zu Norcoralydin, $C_{21}H_{25}O_4N^1$, wurde gefunden, daß dieses in zwei ineinander überführbaren Isomeren existiert:

Schmp. von		
α -Norcoralydin	Verreiben in Mörser	β -Norcoralydin
146°		158°
Chlorhydrat	Umkristallisiert aus Wasser	Chlorhydrat
218—220°		213°
Pikrat (rotorangefarbene Nadeln)		Pikrat:
138—140°		109—110°
		(hellgelbe Drusen)

Beim Coralydin, $C_{22}H_{27}O_4N$, haben *Pictet* und *Malinowski*²⁾ ebenfalls eine α - und β -Form unterschieden, die sie für die beiden möglichen Racemate des Coralydins ansahen:

α -Coralydin	β -Coralydin
Freie Base: Schmp. 148°	Schmp. 115°
Chlorhydrat: Schmp. 254°	Schmp. 228—230°

Wir fanden aber, daß sich auch diese beiden Formen ineinander überführen lassen, und zwar sowohl die freien Basen als auch die Chlorhydrate. Die Isomerie kann also nicht auf das Vorhandensein der beiden Asymmetriezentren zurückgeführt werden. Offenbar ist hier die Ursache der Isomerie die gleiche wie beim Norcoralydin, das nur ein Asymmetriezentrum besitzt. Da einerseits Tautomerie unmöglich ist, die Isomeren ferner verschieden schmelzende Derivate liefern, kann es sich andererseits auch nicht um reine kristallographische Unterschiede handeln. Es bleibt nur die Erklärung, daß es sich um die von *J. Meisenheimer* geforderte und seitdem vergeblich gesuchte Isomerie tertiär gebundenen Stickstoffs handelt, die dadurch entstehen kann, daß der mit drei verschiedenen Resten verbundene, an der Spitze einer flachen Pyramide stehende Stickstoff durch die Grundfläche hindurch in sein Spiegelbild umklappt. Während diese „Autoracemisation“ i. allg. so leicht erfolgt, daß die Isomeren nicht faßbar sind, ist sie bei den genannten Beispielen mit der

wechselseitigen Umwandlung der „Stuhlform“ in die „Wannenform“ verbunden, in denen die beiden hydrierten Ringe B und C vorliegen können, die den Stickstoff als gemeinsames Ringglied besitzen. Hierdurch und u. U. verstärkt durch die angegliederten Benzolsysteme wird offenbar mehr Energie erforderlich, um die Stickstoffpyramide umzuklappen, so daß die beiden isomeren Formen stabil werden.

Aussprache: Bersch, Würzburg: Beim Tetrahydroberberin konnten ganz ähnliche Erscheinungen wie beim Norcoralydin beobachtet werden; es existieren zwei Formen vom Schmp. 167° und 171°. Zwei Formen existieren aber auch beim Canadin (1-Tetrahydroberberin). Die α -Form schmilzt bei 133° und die β -Base bei 142°. In diesem Fall sollten nun zwei Körper von verschiedener optischer Aktivität vorliegen, wenn die Bildung der beiden Formen auf ein asymmetrisches dreiwertiges Stickstoffatom zurückgeführt werden soll. Die Drehungen der beiden Canadinformen waren jedoch gleich, ebenso die Drehungen der aus den beiden Canadinformen erhaltenen Brommethyle. In diesen Beispielen scheint also eine gewöhnliche Polymorphie vorhanden zu sein. Es ist zu hoffen, daß die vom Vortr. gefundenen Isomeren eine größere Stabilität aufweisen und eine Spaltung in verschieden drehende aktive Formen zulassen. Nur dann ist ein Beweis für die Asymmetrie des dreiwertigen Stickstoffatoms erbracht. — *Wedekind*, Hann.-Münden/Göttingen: Voraussetzung für das Auftreten dieser lange gesuchten Isomerie ist offenbar das Vorhandensein von Ringen, besonders von hydrierten. Der erste von *Wedekind* und *Klatte* studierte Fall in der Pyrazolonreihe führte nur zu Mehrdrehungen der Bromcamphersulfonate, die nach dem Abstoßen des aktiven Anions inaktive Basen lieferten. Daraus ist auf überaus schnelle Racemisierung zu schließen im Sinne des *Meckeschen* N-Modells (Durchdrücken des N-Atoms); im Falle des Vortr. ist diese innere Umlagerung durch die Ringsysteme erschwert, gestattet aber noch langsame Umlagerungen. — *Eggert*, Leipzig: 1. Die von *Wedekind* geäußerte Vermutung kann ich noch nicht ganz teilen, denn das Diamantgitter tritt ja nicht bloß im Skelett hydrierter Ringe, sondern auch bei aliphatischen Ketten auf. Allerdings ist anzunehmen, daß der Effekt bei aliphatischen Verbindungen, wenn überhaupt, nur im Falle genügend großen Energieunterschiedes der Isomeren auftritt. 2. Sind schon Vermutungen darüber vorhanden, wie groß der Energiebetrag ist, um den sich die beiden Isomeren unterscheiden? 3. Findet die mechanische Umlagerung der Isomeren in der Reibschale in beiden oder nur in einer Richtung statt? Wahrscheinlich doch bloß der Vorgang, der zur stabilen Form führt. — Vortr. zu 2: Aus der Tatsache, daß die stabile Form beim Erhitzen in Lösungsmitteln z. T. wieder labile Form zurückliefert, kann man schließen, daß der Unterschied der Energieinhalte kein sehr großer sein wird. Zu 3: Beim Verreiben in der Reibschale wandelt sich nur die labile, niedragschmelzende in die stabile, höherschmelzende Form um.

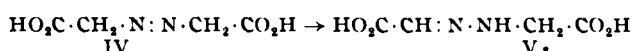
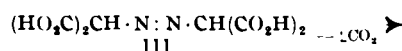
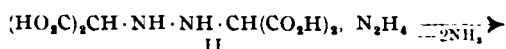
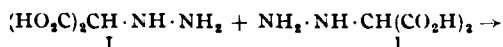
¹⁾ G. Hahn u. W. Kley, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 685 [1937].

²⁾ A. Pictet u. St. Malinowski, ebenda 46, 2688 [1913].

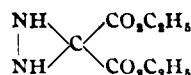
A. Darapsky, Köln: „Über Hydrazinosäuren.“

Vortr. gibt einen Überblick über die Darstellungsmöglichkeiten von α -, β - und γ -Hydrazinosäuren³⁾.

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen α -Hydrazinoalkylmalonsäuren und Hydrazinomalonensäure selbst. Statt letzterer entsteht nämlich aus Hydrazinhydrat und Monobrommalonsäure das Hydrazon der Mesoxalsäure, indem das Hydrazin die zunächst gebildete Hydrazinosäure unter Ammoniakentwicklung zum zugehörigen Hydrazon oxydiert; letzteres läßt sich aber katalytisch zur gesuchten Hydrazinomalonensäure (I) reduzieren. Diese gibt beim Stehen in kalter wäßriger Lösung das Diammoniumsalz der Hydrazomalonsäure (II), das beim Erwärmen durch das Hydrazin zu Azomalonsäure (III) oxydiert wird; letztere geht weiter unter Austritt von CO_2 in Azoessigsäure (IV) und diese endlich unter Umlagerung in das Kondensationsprodukt der Glyoxylsäure mit der Hydrazin-essigsäure (V) über:



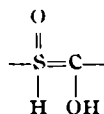
Durch Umsetzung von Dibrommalonester mit Hydrazinhydrat wurde ferner eine echte Hydraziverbindung,



der interessante Hydrazimalonester, und daraus eine ganze Reihe weiterer Hydraziverbindungen erhalten.

Neuerdings wurden im hiesigen Institut auch Sulfonhydrazinocarbonsäuren, wie die α -Hydrazino- β -phenylsulfonpropionsäure, näher untersucht. β -Phenylsulfonpropionsäure lagert sich mit Alkalien in eine Aciform (Eisenchloridreaktion, Bromaddition usw.) um: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Von aliphatischen Hydrazinosulfonsäuren wurde endlich die dem Taurin entsprechende β -Hydrazinoäthan- α -sulfonsäure, $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$, gewonnen. Insgesamt hat Vortr. im Verein mit seinen Schülern rund 60 Hydrazinosäuren der verschiedensten Reihen dargestellt und eingehend untersucht.

Aussprache: Eistert, Ludwigshafen a. Rh.: Gegen die vom Vortr. geäußerte Theorie, daß eine $-\text{SO}_2\text{CH}_2-$ Gruppe zu $-\text{SO}(\text{OH})=\text{CH}-$ enolisieren könne, liegen entscheidende experimentelle Gründe vor⁴⁾. Die beobachtete Ungesättigtheit der alkalischen Lösung des betr. Sulfons muß also andere Gründe haben⁵⁾. — Feist, Göttingen: Die Reaktion mit FeCl_3 wäre nur erklärlich, wenn eine nachträgliche Wanderung der (OH) -Gruppe an das benachbarte C-Atom unter Austausch mit dem H-Atom zu einem wahren Enol einträte:



Die wahre Lage wäre durch Methylierung wohl erweisbar.

F. Adickes, Tübingen: „Über die Umesterung.“

In früheren Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Fähigkeit der Säureester, mit Alkalialkoholaten relativ stabile Anlagerungsverbindungen zu bilden, an bestimmte Bedingungen geknüpft ist. Nur die α -Ketosäureester, Oxalester, Ameisensäureester und der von Swarts untersuchte Trifluoressigsäureester sind dazu fähig. Bei den anderen Estern dürfte eine ungünstige Gleichgewichtslage nur kleine Momentankonzentrationen zulassen, die aber zur Erklärung der katalytischen Wirksamkeit von Alkalialkoholatzusätzen bei der Umesterung genügen. Beim Diphenylen-brom-brenz-

traubensäureester tritt nun interessanterweise Umesterung schon durch kurzes Erwärmen mit dem zweiten Alkohol ein. Gleichzeitig wird an der Ketogruppe das Halbacetal gebildet, das man durch Unikristallisation aus Eisessig in den reinen umgeesterten Ketoester überführen kann. Die Acetalisierung tritt vor der Umesterung ein, und es ließen sich die 6 möglichen Methyl- und Äthylkörper herstellen. Ohne das Brom (Ersatz durch Benzyl) geht die Umesterungsfähigkeit verloren. Ebenso wenig zeigen Fluorencarbonsäureester, Oxalester, Trichloressigester Umesterung bei 8–10stündigem Kochen am Rückflußkühler. Ganz geringe Umesterung zeigte Benzoylglyoxylsäureester, stärkere Oxomalonest. Einige andere Kombinationen sollen noch untersucht werden. Eine gleich leichte Umesterbarkeit fanden wir bei Umkehrung der Reihenfolge von Brom- und Ketogruppe, nämlich bei 1,3-Diketo-2-brom-hydrinden-carbonsäureester, hier ohne Halbacetalbildung. Wenn die Umesterung über die Anlagerung stattfindet, bedeutet diese Umesterung durch Alkohol allein natürlich eine Steigerung der Anlagerungsfähigkeit. Das eröffnet einen Ausblick auf die Möglichkeit, die Aktivität der bisher von Langenbeck hergestellten Esterasenmodelle zu steigern. Man muß also nun die Alkohole, die meinen so spielend umgeesterten Estern entsprechen, auf ihre Wirksamkeit als Esterasenmodelle untersuchen und danach trachten, das Halogen durch andere in den Körperstoffen vorkommende Gruppen gleicher Wirkungsstärke und Wirkungsrichtung zu ersetzen.

Aussprache: Grundmann, Heidelberg, weist auf die von R. Kuhn und ihm dargestellten Polyendicarbonsäuren $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{COOH}$ hin, die sich ebenfalls außerordentlich leicht umestern lassen. — Vortr.: zur Bemerkung von Wizinger, Bonn: Anlagerungsfähigkeit bzw. Umesterbarkeit geht nicht parallel der Azidität, sonst müßte Trichloressigester umgeestert werden.

K. Feist, Göttingen: „Über Abbaureaktionen am Chasmanthin, Columbin und Palmarin⁶⁾.“

Von den vier Bitterstoffen der Colombowurzel sind drei näher bekannt: Columbin $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_8$, Chasmanthin $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_7$ und Iso-chasmanthin (identisch mit Palmarin) $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_7$. Die Bitterstoffe Columbin und Chasmanthin bilden Mischkristalle konstanter Zusammensetzung und täuschen z. B. einen Stoff der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ vor. Chasmanthin läßt sich durch flüssiges Ammoniak in Iso-chasmanthin überführen, Columbin durch Alkali in Iso-columbin, jedoch anscheinend nicht durch NH_3 . Iso-columbin wurde in der Wurzel bisher nicht aufgefunden. Iso-columbin-methyläther spaltet, im Vakuum erhitzt, CO_2 ab und geht in Decarboxy-iso-columbin-methyläther über. Dieser Äther ist jedoch nicht durch Methylierung des Decarboxy-columbins zu erhalten.

Bei der Behandlung des Columbins mit flüssigem Ammoniak tritt die erwartete Amidbildung unter Aufspaltung der Lactongruppe nicht ein. Es entstehen Derivate anderer Art.

In die Konstitution des Chasmanthins und Palmarins konnte schon ziemlich weitgehend Einblick gewonnen werden. Beide Stoffe liefern in Form ihrer Methyläther bei der Permanganatoxydation Merochasmanthinsäure-methyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}(\text{OCH}_3)(\text{COOH})(\text{COOCH}_3)$, außerdem bei der Kalischmelze Aceton. Da Merochasmanthinsäure-methyläther bei der Zinkstaubdestillation neben o-Kresol 1,2,5-Trimethylnaphthalin ergibt, andererseits 4 C-Atome durch die Seitenketten bekannt sind, liegen 14 C-Atome des Chasmanthins (Palmarins) durch einen Naphthalinring mit seinen Seitenketten und drei durch eine Isopropylidengruppe fest, so daß nur noch über drei (eins der Merochasmanthinsäure, zwei außerhalb) Unklarheit herrscht. Eine Abbausäure mit 17 C-Atomen, die also aus Chasmanthin durch Abspaltung der Isopropylidengruppe entstanden sein kann, wurde bei der Ozonisation erhalten. Das bei der Zinkstaubdestillation gewonnene o-Kresol muß aus einem der beiden Ringe des Naphthalinsystems entstanden sein. Diesen Bitterstoffen kommt vielleicht ein ähnlicher Aufbau wie dem von Hosking untersuchten Diterpen-Manoyloxyd zu, wobei man sich die Seitenketten teilweise oxydiert denken muß. Da von den 7 Sauerstoffatomen jedoch nur 5 (1 OH- und 2 Lactongruppen) feststehen, kann man erst ein Bild entwerfen, wenn die restlichen 2 Sauerstoffatome in ihrer Natur erkannt sind. Aus

³⁾ Vgl. Darapsky, J. prakt. Chem. (2) 146, 219, 268 [1936].

⁴⁾ Arndt u. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 260 [1932]; Ingold u. a.

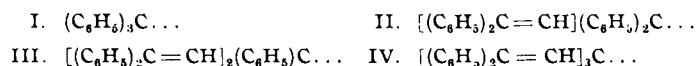
⁵⁾ Vgl. Rothstein, J. chem. Soc. London 1937, Februarheft.

⁶⁾ Nach Arbeiten von W. Völksen, R. Brachvogel, E. Kuntz u. P. Rintelen; s. a. diese Ztschr. 49, 195 [1936].

den 17 festliegenden C-Atomen, von denen die Isopropyliden-Gruppe allein 3 erfordert, ist der Schluß zu ziehen, daß nur 2 carbocyclische Ringe vorhanden sind, vielleicht außerdem 1 sauerstoffhaltiger Ring mit einer Doppelbindung, der aufoxydiert wird. Die Verwandtschaft zwischen Columbin und den beiden anderen Bitterstoffen zeigt sich dadurch, daß aus allen dreien bei der Zinkstaubdestillation 1,2,5-Trimethylnaphthalin und o-Kresol gewonnen werden können. Bei der Oxydation mit Permanganat verhält sich Columbin jedoch anscheinend abweichend. Merochasmanthinsäure-methyläther konnte aus Iso-columbin-methyläther bisher nicht erhalten werden.

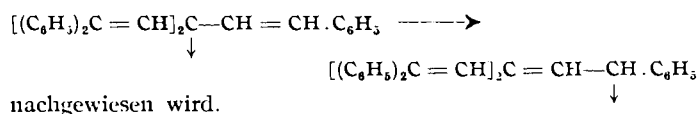
G. Wittig, Braunschweig: „Radikaldissoziation von Hexavinyläthanderivaten.“

Die Frage, ob für die Radikaldissoziation des Hexaphenyläthans und Analoges die Raumerfüllung oder der ungesättigte Charakter der Arylgruppen verantwortlich zu machen ist, führte den Vortr. in Gemeinschaft mit H. Kosack zum Studium der Hexavinyläthanderivate und deren Zerfallstendenz. Es wurde die Reihe:



ausgebaut. Während I zu 95% und II nur zu 20% (K. Ziegler) assoziiert ist, sind die neu dargestellten Radikale III und IV bereits in kristallisiertem Zustande monomer (dunkelgrüne Kristalle). Wie näher dargelegt wird, ist das β, β -Diphenylvinyl in seiner „valenzauflockernden“ Wirkung dem Biphenyl und dieses bekanntlich dem Phenyl überlegen. Hieraus läßt sich folgern, daß der ungesättigte Charakter der Substituenten für die Radikaldissoziation maßgebend ist.

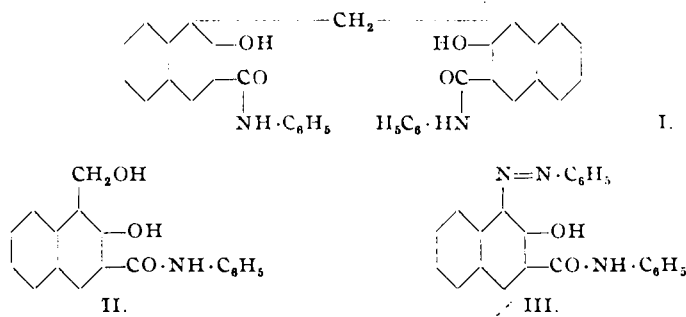
Versuche, einfacher gebaute Hexavinyläthanderivate, wie etwa das Hexavinyläthan selbst, zu synthetisieren, sind aussichtslos, da Allylverschiebungen zur Bildung sich assoziierender Isomere führen müssen, wie an dem näher untersuchten Beispiel:



Aussprache: Eistert, Ludwigshafen a. Rh.: Die vom Vortr. diskutierten „valenztautomeren“ Formeln für die Radikale unterscheiden sich nur durch die Lage von Bindungen bzw. Einzel-elektronen, nicht durch die von Atomen. Es handelt sich also nicht um stoffliche Gleichgewichte („Tautomerie“), sondern um Mesomerie, d. h. die formulierbaren Isomeren sind Grenzzustände gegenüber dem wirklichen Zustand des Moleküls, der zwischen ihnen liegt. Pauling u. E. Hückel haben diese Verhältnisse quantentheoretisch behandelt und kommen zum gleichen Ergebnis. Man wird nicht erwarten dürfen, etwa derartige „Isomere“ in Substanz isolieren zu können.

P. W. Neber, Tübingen: „Über die Funktion des Formaldehyds in den Grundierungsbädern der Naphthol-AS-Färberei.“

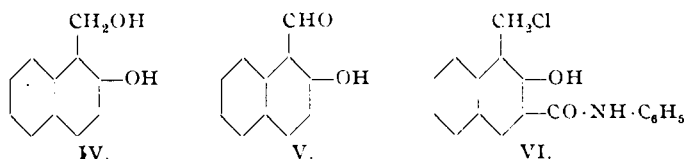
Im Gegensatz zu K. Brass und P. Sommer⁷⁾, die in den Grundierungsbädern der Naphthol-AS-Färberei das Vorhandensein der Natriumverbindung eines Methylene-di-(2,3-oxy-naphthoesäurearylids) z. B. von I annehmen, wird gezeigt, daß die Alkaliverbindung eines „Oxy-methylols“ II die Grundlage dieser Bäder bildet. Bei der Kupplung mit z. B. Phenyl-diazoniumchlorid wird im Entwicklungsbad der Formaldehyd



⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 993 [1928].

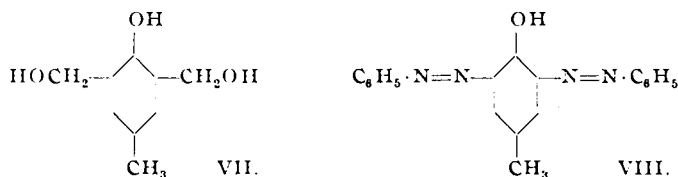
aus diesem primären Alkohol verdrängt, und es bildet sich der Farbstoff III.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie in der Naphthol-AS-Färberei eingehalten werden, entsteht aus β -Naphthol selbst, Natronlauge und Formaldehyd über die Natriumverbindung das Methylol IV.



Seine Konstitutionsformel ist einwandfrei dadurch sichergestellt, daß die gleiche Substanz durch Hydrierung von 2-Oxy-1-naphthaldehyd V erhalten wird. Aus IV entsteht mit Phenyl-diazoniumchlorid unter Verdrängung des Formaldehyds der gleiche Farbstoff wie aus β -Naphthol selbst und dem genannten Diazoniumsalz.

Daß aber auch in den Kondensationsprodukten der 2,3-Oxy-naphthoesäurearylide mit Formaldehyd primäre Alkohole vorliegen, erhellt daraus, daß sie mit Äthylalkohol und wenig Salzsäure sich veräthern und mit konz. Salzsäure in Aceton sich zu Estern vom Typus VI kondensieren lassen, die äußerst reaktionsfähig sind.



Auch in der Benzolreihe ist die Verdrängung von Formaldehyd aus einem „Oxy-Benzylalkohol“ VII durch das Diazoniumsalz möglich und führt zum Farbstoff VIII.

L. Reichel, Karlsruhe: „Über das α -Elaterin.“

Aus der Springgurke (Ecballium elaterium) lassen sich 2 isomere Verbindungen, das α - und das β -Elaterin mit stark abführender Wirkung isolieren. Das Elaterin ist bereits von C. Zwenger, H. Berg, F. v. Hemmelmayr, F. B. Power und Ch. W. Moore, H. Thoms, J. Pollack und W. Borsche und K. Diacont studiert worden, blieb aber in seiner Konstitution noch unaufgeklärt.

Gemeinsam mit K. H. Eisenlohr habe ich 1935 die genauere Bearbeitung zunächst des α -Elaterins aufgenommen. Das vollkommen reine α -Elaterin schmilzt bei 234° und zeigt die spez. Drehung $[\alpha]_D^{25} = -52,9^\circ$ (Chloroform). Auf Grund der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmungen wurde die Bruttoformel zu $C_{23}H_{32}O_6$ oder $C_{24}H_{34}O_6$ festgelegt. Das α -Elaterin enthält keine Methoxyl- und keine Carbonylgruppen. Dagegen wurden nach der Methode von Zerewitinoff zwei freie Hydroxylgruppen ermittelt. Ferner wurde festgestellt, daß eine weitere Hydroxylgruppe, die mit Essigsäure verestert ist, vorliegt. Außerdem ist ein Lactonring vorhanden. Damit sind die Funktionen der 6 Sauerstoffatome restlos geklärt. Die Zinkstaubdestillation und die Dehydrierung mit Selen führte zum 1,4-Dimethyl-naphthalin. Bei der Dehydrierung mit Schwefel wurde kein Methylmercaptan aufgefunden, das α -Elaterin enthält somit keine tertiär gebundene Methylgruppe. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid nimmt das α -Elaterin 6 H-Atome auf, besitzt also 3 Doppelbindungen. Die Oxydation mit Silberoxyd verläuft unter Bildung des entsprechenden Diketons. Der Ozonabbau lieferte kein Spaltstück aromatischer Natur, sondern nur Aceton, Essigsäure und Ameisensäure. Im α -Elaterin sind demnach eine Isopropyliden-, eine Äthyliden- und eine Methylengruppe vorhanden. Die 3 ermittelten Doppelbindungen liegen somit in Seitenketten. Daraus ergibt sich weiter, daß das α -Elaterin ein 1,4-Dimethyl-hydronaphthalin-lactonderivat ist. Die Ermittlung der Stellung des Lactonringes sowie der Substituenten am Hydronaphthalinkern erfolgt in weiteren Arbeiten.

Aussprache: Wedekind, Hann.-Münden/Göttingen, fragt nach chemischen und pharmakologischen Analogien mit dem Santonin auf Grund der beim α -Elaterin angeführten Konstitutionsmerkmale. — Vortr.: Santonin wie Elaterin sind Hydronaphthalinlactone, unterscheiden sich aber im Feinbau und damit in ihren physiologischen Wirkungen. Elaterin wirkt zum Unterschied von Santonin stark abführend und harntreibend. Lediglich Übelkeit und Erbrechen rufen beide hervor.

W. Biltz: „Zur Verbindungsfähigkeit bisher noch nicht verbundener Elemente.“ Mitarbeiter: F. Weibke, H. J. Ehrhorn, F. W. Wrigge, F. Wiechmann und H. Hartmann.

Gold mit Rubidium bildet eine dunkelgrüne, nicht ausgesprochen metallische Verbindung, Au_2Rb , die durch ein eigenes Röntgenbild, durch ihre relative Beständigkeit und durch ihre Raumbeanspruchung gekennzeichnet ist. Rauminkrement für Rb 29 cm^3 gegenüber dem Inkrement aus Amalgamen und aus Rubidium-Graphit 30 und dem Atomvolumen 53. Vor der Bildung der Verbindung gehen die Partner in einen eigenartigen „Zwischenzustand“ über⁹⁾. Silicium und Phosphor verbinden sich, wenn man auf Silicium von $900\text{--}1000^\circ$ Phosphordampf unter Druck einwirken läßt. Das Phosphid ist rehbraun, nichtmetallisch, gibt ein eigenes Röntgenbild und wird durch Wasser unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt; in trockenem Sauerstoff ist es unverbrennlich; offenbar wird das Präparat durch eine sich ausbildende $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Glasschicht geschützt. Der isothermie Abbau von „SiP“ bei 1025° und 110 mm Druck führt in einem Zweiphasensystem zu elementarem Silicium. Die Verbindung der Elemente ist somit relativ locker. Nach Berzelius konnte „Phosphor mit Kiesel noch nicht verbunden werden“. Seitdem war nichts Positives über diese Aufgabe bekanntgeworden.

Aussprache: de Boer, Eindhoven: Haben die Rubidium- und Kaliumauride metallische Leitfähigkeit? — Vortr.: Sie bilden Pulver und konnten deshalb nicht so gut wie kompakte Stücke auf metallische Leitfähigkeit untersucht werden. — de Boer meint, man könnte kompakte Stücke erhalten, wenn man Goldstücke in Alkalidampf erhitzt, bei Blei und Zinn ist das möglich. Hat das Siliciumphosphid halbleitenden Charakter? — Vortr.: Eine Golddrahtspirale bildete mit Natrium ein Aurid von der äußeren Form der Spirale; aber diese war dann nicht mehr kohärent und zur Leitfähigkeitsmessung schwerlich geeignet. Die Leitfähigkeit von Siliciumphosphid ist nicht gemessen worden; nach dem hellen Aussehen und dem sonstigen Verhalten des Präparates möchten wir es nicht den metallischen oder halbmetallischen Stoffen zuordnen. — Auf die Frage von Schmitz-Dumont, Bonn, nach dem Verhalten der Auride der Alkalimetalle gegenüber wäßrigen oxydierten Säuren antwortet Vortr.: Am beständigsten gegen feuchte Luft, Wärme und verdünnte Säuren ist das Natriumdiaurid und das Goldtetraaurid; weniger beständig ist das kaliumreichere Aurid und das Rubidiumaurid. — Zur Anfrage von W. A. Roth antwortet Vortr.: Über eine Ähnlichkeit von Siliciumcarbid und Siliciumphosphid vermögen wir nichts auszusagen. Die Bildungswärmen der Alkalimetallauride lassen sich nach dem Düsseldorfer Mischungsverfahren nicht bestimmen, weil man bei den Auriden nicht mit Schmelzen arbeiten kann und die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Aber wir sind im Begriff, auf anderen Wegen die Bildungswärmen zu ermitteln.

C. Mahr, Marburg: „Thioharnstoff in der analytischen Chemie.“

Man kann die Lösung der analytischen Trennungsprobleme nicht nur von der Einführung spezifischer Fällungsmittel für die einzelnen Ionen erhoffen, sondern auch durch die Anwendung von bisher noch nicht dazu benutzten Komplexbildnern zu erreichen versuchen, die, in ähnlicher Weise wie die bisher angewendeten Komplexbildner Ammoniak, Cyanid, Tartrat u. a. m., mit einzelnen Metallen bevorzugt zu Komplexverbindungen zusammentreten können. Im Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (= ThH) besitzen wir nun eine Verbindung, die in saurer Lösung mit einer Anzahl von Metallsalzen Anlagerungsverbindungen bildet. Ob der Thioharnstoff außerdem noch Einlagerungsverbindungen vom Ammintypus bilden kann, muß noch untersucht werden. Die Anwendung von Thioharnstoff in der quantitativen Analyse eröffnet eine Anzahl neuer Trennungsmöglichkeiten. Erstens kann der Thio-

harnstoff in die auszufällende Komplexverbindung mit eintreten: Man kann Cadmium als $\text{Cd}(\text{ThH})_2(\text{Cr}(\text{CNS})_4)_2$ aus saurer Lösung auch neben der 1000fachen Menge Zink durch einmalige Fällung rein abscheiden. Blei läßt sich durch Ausfällung als $\text{Pb}(\text{ThH})_2(\text{NO}_3)_2$ von allen wichtigen Metallen trennen. Ähnliches gilt für Thallium. Zweitens gestattet die Bildung stark komplexer Metallverbindungen die Maskierung einzelner Elemente. Man kann durch Thioharnstoff Kupfer in Lösung halten und andere Elemente daneben ausfällen, oder man kann schwerlösliche Quecksilberverbindungen, wie HgJ_2 , mit Thioharnstoff zur Auflösung bringen und dann in der Lösung das Quecksilber als $\text{Hg}(\text{ThH})_2(\text{Cr}(\text{CNS})_4)_2$ abscheiden. Die lösende Wirkung von Thioharnstoff kann zur colorimetrischen Bestimmung von Niederschlägen mit farbigem Anion benutzt werden, soweit nicht schon die Thioharnstoff-Metallverbindungen selbst durch ihre starke Farbe zur colorimetrischen Bestimmung dienen können⁹⁾. Drittens kann der Thioharnstoff in seiner Iminform auch zum Disulfid oxydiert werden. Dadurch läßt er sich als Reduktionsmittel für die maßanalytische Bestimmung des Chromats verwenden. Im Gegensatz zur jodometrischen Chromatbestimmung stört hierbei auch die Gegenwart von Kupfer-2- oder Eisen-3-Salzen nicht.

Aussprache: Roth, Braunschweig, fragt nach der Stabilität der Lösungen von Thioharnstoff, die nach seinen Erfahrungen zu S-Ausscheidung neigen. — Vortr.: Aus Alkohol umkristallisierter Thioharnstoff hielt sich, zu $n/10$ Lösungen gelöst, lange Zeit praktisch unverändert. Die zu Schwefelausscheidung führende Veränderung der Lösungen aus technischem Produkt ist möglicherweise durch Metallspuren beschleunigt. — Auf die Frage von Schmitz-Dumont nach der Konstitution der ThH-Verbindungen antwortet Vortr.: Die Verbindung von Cadmium-Thioharnstoff-

Reineckesalz ist als Nichtelektrolyt gemäß $\left[\text{Cd}(\text{ThH})_2 \right] \left[\text{Rke}_2 \right]$ aufzufassen, wofür auch die erwähnte Löslichkeit des Niederschlags in Aceton spricht. Bekannt sind die Strukturen von komplexen Thioharnstoff-Quecksilberchloriden, die aus der Leitfähigkeit erschlossen werden können. — Die Frage von Jaeger, Groningen, beantwortet Vortr.: Die Ausarbeitung von Halbmikromethoden ist im Gange.

E. Wiberg, Karlsruhe: „Über Ester einer neuen Borsäure („Unterborsäure“) der Formel $\text{B}_2(\text{OH})_4$.“

Durch Umsetzung von Chlorboralkoxylen des Typus $\text{BCl}(\text{OR})_2$ mit reinem Natriumamalgam im Vakuum lassen sich in quantitativer Ausbeute Unterborsäure-Ester der Zusammensetzung $\text{B}_2(\text{OR})_4$ gewinnen: $2\text{BCl}(\text{OR})_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{B}(\text{OR})_2 - \text{B}(\text{OR})_2 + 2\text{NaCl}$. Die für diese „Wurtzsche Synthese“ erforderlichen Chlorboralkoxyde sind durch Einwirkung von Alkohol auf Borchlorid: $\text{BCl}_3 + 2\text{ROH} \rightarrow \text{BCl}(\text{OR})_2 + 2\text{HCl}$ oder durch einfaches Mischen von Borchlorid und Borsäure-Ester: $\text{BCl}_3 + 2\text{B}(\text{OR})_3 \rightarrow 3\text{BCl}(\text{OR})_2$ leicht zugänglich.

Die Unterborsäure-Ester stellen wasserklare, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten dar. Sie zerfallen bereits bei Zimmertemperatur leicht und quantitativ unter Bildung von normalen Borsäure-Estern und elementarem Bor: $3\text{B}_2(\text{OR})_4 \rightarrow 4\text{B}(\text{OR})_3 + 2\text{B}$. Die Reaktion eignet sich zur Darstellung kleinerer Mengen reinen, reaktionsfähigen Bors bei gewöhnlicher Temperatur. Einwirkung von Sauerstoff führt nicht zur Bildung von Pyroborsäure-Estern nach $\text{B}(\text{OR})_2 - \text{B}(\text{OR})_2 + \text{O} \rightarrow \text{B}(\text{OR})_2 - \text{O} - \text{B}(\text{OR})_2$. Bei der Verseifung mit Wasser entsteht freie Unterborsäure, eine feste weiße Substanz der Zusammensetzung $\text{B}_2(\text{OH})_4$: $\text{B}_2(\text{OR})_4 + 4\text{HOH} \rightarrow \text{B}_2(\text{OH})_4 + 4\text{ROH}$. Ihre wäßrige Lösung entfärbt Permanganat und scheidet aus Silbernitratlösung metallisches Silber aus; Jod wird nicht reduziert. Beim Stehenlassen der Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur erfolgt unter Wasserstoffentwicklung allmähliche Oxydation zu Borsäure: $\text{B}_2(\text{OH})_4 + 2\text{HOH} \rightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2$. Zusatz von Säure oder Base erhöht die Beständigkeit der Lösung.

Der Unterborsäure-Methylester schmilzt bei -24° und siedet bei $+93^\circ$. Seine Tensionen werden durch die Dampfdruckformel $\log p = 7,9815 - 1865,2/T$ wiedergegeben. Aus

⁹⁾ Vgl. G. F. Hättig, Über die Zwischenzustände bei den Reaktionen fester Stoffe. Vgl. diese Ztschr. 49, 882 [1936].

⁹⁾ C. Mahr, Z. analyt. Chem. 94, 161 [1933]; 97, 96 [1934].

ihr folgt eine mittlere molekulare Verdampfungswärme zwischen -20 und $+20^\circ$ von $8,5$ kcal. Im Dampfzustande besitzt die Verbindung die Molekulargröße $B_2(OCH_3)_4$. Der Unterborsäure-Äthylester stellt eine wenig flüchtige Flüssigkeit (20° -Tension unter 4 mm) dar.

H. Cordes, Frankfurt a. M.: „Über das Spektrum des zweiatomigen Schwefels.“

Aus einer elektrischen Entladung in einem Gemisch von SO_2 und S_2 läßt sich ein Gas absaugen, das zwischen 2488 und 3396 \AA ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt¹⁰⁾. Die nach eingehenderem Studium durchgeführte Bandenanalyse läßt erkennen, daß es sich um das Spektrum eines metastabilen Moleküls S_2 handelt¹¹⁾.

Das Molekül S_2 hat ebenso wie O_2 als Grundzustand einen $^3\Sigma_g^-$ Term. Etwa $0,97$ bzw. $1,62$ e-Volt über dem Grundzustand des O_2 sind zwei angeregte metastabile Zustände $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$ mit gleicher Elektronenkonfiguration bekannt. Im Molekül S_2 sind diese metastabilen Terme ebenso zu erwarten, und das beobachtete Spektrum entsteht durch Übergänge von dem $^1\Sigma_g^+$ Zustand zu zwei benachbarten angeregten Molekültermen $^3\Pi_u$ und $^1\Pi_u$. Die Lage des $^1\Sigma_g^+$ Zustandes läßt sich einmal aus der Extrapolation der Bandenkonvergenzgrenze des Systems $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_u$ ermitteln, die bei 1835 \AA (54500 cm^{-1}) zu erwarten ist; das Molekül S_2 dissoziiert an der Grenze in ein normales 3P - und ein angeregtes 1S -Schwefelatom (Anregungsenergie 19033 cm^{-1}). Gegenüber der Dissoziationswärme des normalen $^3\Sigma_g^-$ S_2 -Moleküls zeigt der $^1\Sigma_g^+$ Zustand eine kleinere Dissoziationsenergie ($54500 - 19033 = 35500 \text{ cm}^{-1}$). Der $^1\Sigma_g^+$ Term sollte deshalb um den Differenzbetrag von $38230 - 35500 = 2750 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand liegen. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung der Term Lage des $^1\Sigma_g^+$ Zustandes ergibt sich aus der Deutung einer im Spektrum bei 2785 \AA beobachteten Prädissoziation. Im Absorptionsspektrum des normalen S_2 -Dampfes beobachtet man bei 2799 \AA eine als „induzierte Prädissoziation“ bezeichnete Bandenstörung und bei 2615 \AA eine „wahre Prädissoziation“¹²⁾. Die nähere Untersuchung der Erscheinungen ergibt, daß die „wahre Prädissoziation“ und die beobachtete Prädissoziation bei 2785 \AA durch die Störung durch den gleichen Molekülterm $^1\Sigma_u$ des S_2 verursacht sind. In Anbetracht der vorliegenden Bedingungen sollte die Energiedifferenz der beiden Prädissoziationsstellen $38230 - 35893 = 2337 \text{ cm}^{-1}$ etwa die Lage des $^1\Sigma_g^+$ Terms ergeben.

In Übereinstimmung zu dem vervollständigten Termschema des Moleküls S_2 führt die Deutung der in Absorption, Emission und Fluoreszenz im Se_2 -Dampf beobachteten Spektren zur Aufstellung eines Termschemas des Se_2 -Moleküls¹³⁾, das in seinem Aufbau den Termschemata der Moleküle O_2 und S_2 weitgehend ähnelt.

Die Auffindung eines um etwa 2500 cm^{-1} über dem Grundzustand liegenden metastabilen Molekülzustandes des S_2 -Moleküls macht die Neuberechnung einer Reihe von Gleichgewichten nötig¹⁴⁾, die unter Benutzung spektroskopischer Daten ermittelt wurden, über welche demnächst an anderer Stelle berichtet wird.

Aussprache: Schenk, Königsberg i. Pr.: Die vom Votr. gegebene Deutung des Spektrums steht im Widerspruch zu den chemischen Eigenschaften des Gases, da 1. zur Erzeugung des Spektrums stets Anwesenheit von Sauerstoff nötig ist, 2. die Zusammensetzung des Gases durch zahlreiche Analysen als $S:O$ wie $1:1$ erwiesen ist, weiterhin ein S_2, SO_2 -Gasgemisch das Molekulargewicht 64 haben sollte, das Gas aber abhängig vom Druck ein Molekulargewicht zwischen 60 und 80 hat, was in der zu erwartenden Assoziation von SO zu S_2O_2 begründet liegt. Unterstellt man die Anwesenheit von S_2 , so ergibt dieses S_2 -Gas aber ein Molekulargewicht zwischen 70 und 140 , abhängig vom Druck in der Weise, daß bei den höchsten Drucken die niedrigsten Molekulargewichte liegen. Schließlich zeigt sich, daß der aus kondensiertem SO erhaltene Schwefel noch O enthält, der beim Erwärmen als SO abgegeben wird. Wäre das Gas S_2 und nicht SO , so müsste dieses metastabile

S_2 -Gas so stabil sein, daß es in festem Schwefel gelöst sein und wieder durch Erwärmen verdampft werden könnte. Wenn also die Deutung des Spektrums als S_2 -Spektrum zuträfe, könnte dieses S_2 höchstens in sehr kleinen Konzentrationen neben SO bzw. seinem Polymeren vorliegen, deren Vorhandensein durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eindeutig nachgewiesen ist. — Votr.: Durch sein Emissionsspektrum ist das Molekül SO in einer Entladung in SO_2 nachgewiesen. Der Vortrag beschäftigt sich ausschließlich mit der Analyse und Deutung des Absorptionsspektrums des aus der Entladung im SO_2 - S_2 -Gemisch abgesaugten Gasgemisches. In diesem Absorptionsspektrum konnten SO -Banden des Systems $^3\Sigma_g^- \leftrightarrow ^3\Sigma_u^-$ nicht nachgewiesen werden, so daß spektroskopisch ein Nachweis für das Vorhandensein des SO im Gasgemisch nicht erbracht werden konnte. Zur Frage der Notwendigkeit der Anwesenheit von O_2 ist zu sagen, daß über die Kinetik der Entstehung des $^1\Sigma_g^+$ S_2 nichts ausgesagt werden kann. Zur Frage des Molekulargewichts ist einmal auf die großen Fehlermöglichkeiten der Bestimmungen hinzuweisen, zum anderen ergeben die aus solchen Messungen abgeleiteten Werte nicht unbedingt wahre Molekulargewichte. — Bucherer, München, fragt, ob die Oxydation zu SO_2 nicht Aufschluß gibt, ob SO oder S_2 vorliegt. — Votr.: Da über die Prozesse, die zur Bildung des metastabilen Schwefels führen, vorerst nichts ausgesagt werden kann, insbesondere also nicht auszuschließen ist, daß seine Bildung über primär in der Entladung entstandenes und durch sein Emissionsspektrum dort nachgewiesenes SO erfolgt, läßt die Oxydation des Gasgemisches keine eindeutigen Schlüsse zu, weil die Zusammensetzung des Gasgemisches nicht bekannt ist.

F. M. Jaeger, Groningen: „Allotropie und Übergangsverzögerungen bei seltenen Erdmetallen.“

In Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen über die bei der Messung der spezifischen Wärme von Metallen, wie Beryllium, Zirkon, Chrom, Titan usw., beobachteten Verzögerungserscheinungen als Folge von äußerst langsam verlaufenden inneren Zustandsänderungen solcher Metalle, die in mehreren voneinander verschiedenen Phasen auftreten können, behandelt Votr. die in der letzten Zeit studierten Erscheinungen dieser Art bei den seltenen Erdmetallen Cer, Lanthan, Neodym und dem als Didym bekannten binären Gemisch von Praseodym und Neodym. Es stellt sich heraus, daß diese Erdmetalle alle in vier oder fünf verschiedenen, an Übergangstemperaturen gebundenen Zuständen auftreten können und daß bei ihren Übergängen ineinander sehr starke Hysterese-Erscheinungen auftreten, die sich — wie beim Kobalt bei dessen Umwandlung bei 468° — durch charakteristische „Schlingen“ in den c_p - t -Kurven erkennbar machen. Die Messungen der spezifischen Wärme werden in jedem Falle ergänzt und nachgeprüft durch die Messungen der differentiellen Wärmekapazitäten gegenüber einem Standardmetall (Kupfer), durch solche des Temperaturgradienten des elektrischen Widerstandes, der Thermokraft usw. im Vakuum, mittels des *Saladinschen* Prinzips des Zwillings-Galvanometers mit photographischer Registrierung. Bei vielen dieser und anderer Metalle erscheint infolge dieser Verzögerungen der innere Zustand so kompliziert und von der Vorbehandlung des Metalles so sehr abhängig, daß es unmöglich ist, innerhalb bestimmter Temperaturgebiete überhaupt endgültige Werte für die spezifische Wärme anzugeben. Eine Reihe von Projektionsbildern verdeutlichte die sehr merkwürdigen, die Phasenübergänge begleitenden Erscheinungen.

E. Rosenbohm, Groningen: „Über die photographische Aufzeichnung von Temperaturkoeffizienten verschiedener Eigenschaften von Metallen.“

Außer der bekannten Eigenschaft der Allotropie treten bei einer Reihe von Metallen bisher weniger bekannte Erscheinungen auf, wobei sich irgend eine temperaturabhängige Größe X , z. B. spez. Wärme, Thermokraft u. a., bei einer bestimmten Temperatur T oft sprunghaft ändert, jedoch ohne Veränderung des Kristallgitters. Das Auffinden derartiger „Zwischenzustände“ wird wesentlich erleichtert, wenn man die zu untersuchende Größe X nicht Punkt für Punkt bestimmen muß, sondern $X = f(T)$ direkt als zusammenhängende Kurve photographisch festlegen kann.

Hierfür ist der Gebrauch eines Doppelspiegelgalvanometers nach *Saladin* sehr vorteilhaft. Man benutzt dabei zweckmäßig das horizontalzeichnende Galvanometer zur Temperaturmessung, während zum Aufzeichnen von X das „Ordinaten-galvanometer“ dient.

¹⁰⁾ H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 594 [1933].

¹¹⁾ H. Cordes, Z. Physik (im Erscheinen).

¹²⁾ W. Lichte-Holtgreven, ebenda **103**, 395 [1936].

¹³⁾ H. Cordes, Naturwiss. **25**, 219 [1937].

¹⁴⁾ P. C. Cross, J. chem. Physics **3**, 168 [1935]; C. W. Montgomery u. L. S. Kassel, ebenda **2**, 417 [1934]; H. Zeise, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 885 [1934].

Fisher wurde diese Methode angewandt zur photographischen Aufzeichnung der Thermokraft, des elektr. Widerstandes und der linearen Ausdehnung von Metallen. Für die Bestimmung des Widerstandes diente eine *Wheatstonesche* Brückenschaltung, während zur Bestimmung der Längenveränderung eine Art Mikrophotometer konstruiert wurde. Für die beiden letzten Größen wurde die Anordnung so getroffen, daß die Metalle auch in der Form von kurzen Stäbchen verwendbar waren. Dies ist wesentlich, da eine Reihe von Metallen nicht in Drahtform herstellbar ist.

Aussprache: Roth, Braunschweig, weist auf die Analogie der am Titan gefundenen Anomalien mit den am Eisen beobachteten, aber von anderer Seite bestrittenen hin. Die Bildungswärme von TiO_2 ist von verschiedenen modernen Forschern auffallend verschieden gefunden worden; hängt das mit jenen Anomalien des Titans zusammen? — Vortr.: Die Anomalien beim Fe scheinen reell zu sein; die Schwankungen der Bildungswärme von TiO_2 hängen wahrscheinlich mit jenen Anomalien des Titans zusammen.

A. Schleicher, Aachen: „Das Prinzip des qualitativen Analysenganges.“

Bei der Aufstellung des bekannten alten sowie neuerer Schemata zum qualitativen Analysengang liegt das praktische Bedürfnis vor, die Gesamtheit der Metalle zu erfassen, so daß in einem einzigen Gange alle gefunden werden, und es nicht nötig ist, auf das eine oder andere gesondert zu prüfen.

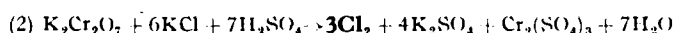
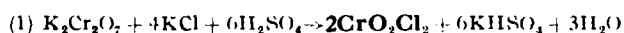
Die Erfolge der sehr viel schnelleren und unmittelbar einsetzenden spektralanalytischen Methoden drängen zu der Frage, warum das gleiche nicht auch rein chemisch zu erreichen ist, und zu der weiteren nach dem Prinzip des gebräuchlichen Ganges und dem ihm zugrunde liegenden Vorgang.

Es wird der bekannte Analysengang mit Hilfe von Schwefelwasserstoff, auch in seiner Modifikation nach G. Vortmann, verglichen mit einem neuen, im Aachener Institut entwickelten, welcher auf der elektrolytischen Abscheidung der Metalle und ihrer darauffolgenden Verdampfung im elektrischen Bogen und der spektralen Auswertung des dabei emittierten Lichtes beruht. Es wird gezeigt, daß alle qualitativen Analysengänge und daraus entwickelten quantitativen Verfahren darauf beruhen, die zu untersuchende Substanz in starken, wenn nötig auch stark oxydierenden Säuren zu lösen und aus dieser Lösung alsdann die Metalle durch stufenweisen Übergang zu schwächer sauren, zu neutralen und schließlich schwach oder stark alkalischen Lösungen reduzierend zu isolieren.

Weiterhin läßt sich zeigen, daß diese Möglichkeit in den Elektrolyteigenschaften des Wassers beruht, es wird eine schematische graphische Darstellung gegeben, welche dies in außerordentlich einfacher Weise erläutert.

W. Krings, Göttingen: „Die Reaktion zwischen Kaliumbichromat, Halogeniden und konz. Schwefelsäure.“ (Experimentell mitbearbeitet von E. Niemann.)

Es wird über einige Beobachtungen an der altbekannten Nachweisreaktion für Chloride mittels Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf dem Wege über das Chromylchlorid berichtet. Eine gelegentliche Beobachtung bei Vorlesungsversuchen zeigte, daß bei Zusatz kleiner Mengen von Jodid zu dem Reaktionsgemisch die übliche Nachweisreaktion vereitelt wurde, was anscheinend bisher unbekannt war. Es wurde daher der quantitative Ablauf dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen untersucht. In dem Gemisch zwischen Chlorid, Bichromat und Schwefelsäure laufen stets zwei Reaktionen nebeneinander ab:



Es wurde zunächst festgestellt, in welchem Maße jede dieser beiden Reaktionen bei Veränderung des Verhältnisses Bichromat zu Halogenid abläuft. Dabei wurde stets mit großem Überschuß an Schwefelsäure — 5 cm³ — 9 g — auf 0,5—1,5 g Gemisch — gearbeitet. Wie zu erwarten war, nimmt bei Zunahme des Bichromats gegenüber Halogenid die oxydierende Wirkung gemäß Gleichung (2) zu, dagegen die zweckmäßige als Substitutionswirkung zu bezeichnende Reaktion gemäß (1)

ab. Eine Abhängigkeit des relativen Ausmaßes der beiden Reaktionen (1) und (2) von der Temperatur während der Reaktion ließ sich nicht eindeutig feststellen.

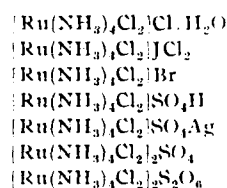
Da ein Chromylbromid und ein Chromyljodid anscheinend nicht existenzfähig sind, tritt, wie zu erwarten, bei Ersatz von Chlorid durch Bromid im wesentlichen nur Reaktion (2) auf. Bei Ersatz durch Jodid ergibt sich bei geringem Zusatz von Bichromat zwar auch z. T. Reaktion (2), z. T. aber schon Weiteroxydation zu Jodsäure, bei höheren Gaben von Bichromat erfolgt letztere quantitativ, so daß in der Vorlage kein Jod nachzuweisen ist.

Ist Bromid neben Chlorid anwesend, so reagiert das Bromid restlos nach Gleichung (2), das Chlorid nach (1) und (2). Das Ausmaß des Ablaufs der beiden Reaktionen ist das gleiche wie bei Anwesenheit von Bromid. Ist dagegen Jodid neben Chlorid anwesend, so reagiert das Jodid vollständig zu Jodsäure, die Reaktion des Chlorides nach (1) wird völlig zurückgedrängt und das Chlorid nur nach Gleichung (2) oxydiert. Erst wenn der Jodidzusatz auf unter 1 Mol Jodid auf 15 Mol Chlorid sinkt, tritt spurenweise Chromylchlorid auf, das sich bei weiterer Abnahme des Jodidzusatzes langsam vermehrt, aber nicht entfernt die Ausbeute aus jodfreien Reaktionsmischungen erreicht. Gleichzeitiger Zusatz von Bromid und Jodid zu dem Chlorid ändert nichts an der hemmenden Wirkung des Jods auf die Chromylchloridbildung.

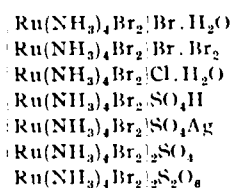
K. Gleu, Jena: „Praseosalze des Rutheniums.“

Von der Praseo-Reihe der Ruthenamine wurden folgende Substanzen dargestellt:

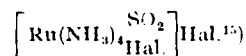
Dichloro-tetrammino-Ru(III)salze



Dibromo-tetrammino-Ru(III)salze



Die Grundkörper $[Ru(NH_3)_4(Hal)_2]Hal \cdot H_2O$ gewinnt man aus den Sulfitoaminen des zweiwertigen Rutheniums



durch Oxydation in halogenwasserstoffsaurer Lösung.

Der Beweis, daß 2 Halogenatome innerkomplex gebunden sind, ergibt sich aus drei Tatsachen: 1. in den mit 1 Mol H_2O kristallisierenden Grundkörpern wird das Wasser schon bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxid schnell und quantitativ abgegeben. Es ist also als Kristallwasser und nicht als Konstitutionswasser zu betrachten. 2. Silbernitrat fällt in der Kälte aus der wäßrigen Lösung der Grundkörper nur 1 Atom Halogen. 3. Beim Umsatz mit Anionen wird nur 1 Atom Halogen durch andere Säurereste ersetzt.

Die dargestellten Salze besitzen Transkonfiguration, sind also als Praseosalze zu bezeichnen. Der Beweis folgt aus der unverkennbaren Analogie dieser Salze mit den entsprechenden Praseosalzen der Kobalt(III)-amine. Besonders charakteristisch für die Transkonfiguration ist die leichte Bildung von sauren Sulfaten der Formel $[Me(NH_3)_4(Hal)_2]SO_4H$ und der schwer löslichen Silbersalze $[Me(NH_3)_4(Hal)_2]SO_4Ag$. Die Cis-Reihe (Violeosalze) liefert diesen Salztypus nicht.

Die beschriebenen Tetrammine des dreiwertigen Rutheniums sind paramagnetisch mit einem Molmoment von rund 2 Bohrschen Magnetonen bei Zimmertemperatur. Im magnetischen Verhalten zeigen diese Praseosalze des Rutheniums völlige Übereinstimmung mit den Luteo- und Purpureo-Ruthenialsen¹⁶⁾. Mit sinkender Temperatur nimmt das magnetische

¹⁵⁾ K. Gleu, diese Ztschr. **49**, 760 [1936].

¹⁶⁾ K. Gleu u. K. Rehm, ebenda **48**, 712 [1935]; Z. anorg. allg. Chem. **227**, 237 [1936].

Moment dieser Ru(III)-ammine ab und nähert sich langsam dem theoretischen Wert von $|\bar{3}| = 1,73 \dots$ Bohrschen Magnetonen für den Spin eines Elektrons. Die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus genügt näherungsweise dem Curie-Weißschen Gesetz mit einem Δ -Wert von -20° bis -25° .

Aussprache: Klemm, Danzig: Daß $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$ kein Durchdringungskomplex, sondern ein normaler Komplex mit Ionen-Dipol-Bindung ist, könnte vielleicht damit zusammenhängen, daß Fe^{3+} ebenso wie Mn^{2+} eine halbbesetzte Elektronenkonfiguration besitzt, die stabiler ist als die von Cr^{3+} und Co^{3+} . Infolgedessen hat es geringere Neigung, Durchdringungskomplexe zu bilden, bei denen die Konfiguration des Fe^{3+} -Ions stark verändert wird.

R. Fricke, Stuttgart: „Über pyrophores Eisen.“ (Nach einer Arbeit zusammen mit W. Wolf u. O. Lohrmann.)

Durch Reduktion von amorphem Eisen(III)-oxydhydrat mit Wasserstoff bei Temperaturen um 350° wurde pyrophores Eisen hergestellt. Ein Teil dieses Eisens wurde durch längeres Erhitzen unter Wasserstoff bei 640° inaktiviert. Von unter Wasserstoff abgeschmolzenen Proben der so erhaltenen beiden Eisensorten wurden unter vergleichbaren Bedingungen die Lösungswärmen in 23%iger Schwefelsäure bestimmt¹⁷⁾. Die Lösungswärme des pyrophoren Materials lag pro Grammatom Eisen um rund 1,4 kcal höher als die Lösungswärme des inaktivierten Materials.

Unter Wasserstoff in Acetylcellulose-Röhrchen eingefüllte Proben der beiden Präparate wurden röntgenographisch an Hand von Pulveraufnahmen genau untersucht. Aus den Linienbreiten ergaben sich mittlere Teilchendimensionen von 240 bzw. 315 Å. Der Teilchengrößenunterschied zwischen den beiden Präparaten war danach so gering, daß selbst bei Einsetzen sicher zu großer Oberflächenenergien¹⁸⁾ nur ein kleiner Bruchteil des beobachteten Unterschiedes im Wärmeinhalt durch die verschiedene Oberflächenentwicklung erklärt werden könnte.

Dagegen ergaben sich aus dem Abfall der Intensitäten der Röntgeninterferenzen von niedrigen nach höheren Ablenkungswinkeln hin für die beiden Präparate beträchtliche Unterschiede im Grad der Gitterstörung. Die Intensitäten wurden genau gemessen und nach einer Arbeit von R. Brill¹⁹⁾ auf die mittlere Abweichung der Gitterpunkte von der Normallage (Störampplitude) ausgewertet. Das pyrophore Material zeigte danach eine mittlere Gitterstörampplitude von 0,13 und das nicht mehr pyrophore Material eine solche von 0,08 Å. Die so berechneten, zusätzlichen Wärmeschwingungen vergleichbaren Amplituden wurden auf die zugehörigen Temperaturen umgerechnet. Aus der Differenz dieser beiden Temperaturen wurde durch Multiplikation mit der halben spezifischen Wärme des $\text{Fe}^{20)}$ der Unterschied im Wärmeinhalt der beiden Präparate berechnet. Dieser ergab sich so zu 1,8 kcal pro Grammatom Fe. Der Wert stimmt größenordnungsmäßig mit dem experimentell gefundenen Unterschied im Wärmeinhalt der beiden Präparate überein.

Der Mehrgehalt an Energie des untersuchten pyrophoren Eisens gegenüber dem inaktivierten erweist sich dadurch im wesentlichen als durch Gitterstörungen und erst in zweiter Linie als durch Oberflächenunterschiede bedingt.

Aussprache: de Boer, Eindhoven: Als „korrespondierende Temperatur“ ihres pyrophoren Eisens wird 1079° angegeben, also eine Temperatur, die oberhalb des Curie-Punktes liegt. Haben die Störungen einen Einfluß auf den Ferromagnetismus des pyrophoren Eisens oder ist es vielleicht nicht einmal mehr ferromagnetisch? — Vortr.: Ferromagnetisch ist unser pyrophores Eisen trotzdem noch. Es wäre aber sicher hochinteressant, hier quantitative magnetische Messungen vorzunehmen. — Klemm, Danzig: Die magnetische Untersuchung derartiger Präparate, die allerdings nicht ganz einfach sein dürfte, verspricht wertvolle Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus, da man hier evtl. Änderungen gegenüber normalem Eisen in Zusammenhang mit bekannten Änderungen der

inneren Struktur bringen könnte. — Roth, Braunschweig: Ist die Wärmetönung beim Aufglimmen des pyrophoren Eisens bestimmt? Wenn man die Gewichtszunahme bestimmt und die Wärmetönung mißt, könnte man das Plus an Energieinhalt möglicherweise bequemer und genauer bei Zimmertemperatur messen. — Vortr.: In dieser Art haben wir nicht gemessen. Ob es tatsächlich so bequemer geht, kann ich deshalb nicht sagen.

Schmitz-Dumont, Bonn: „Über Phosphornitrilfluoride.“

In der Reihe der niedermolekularen Phosphornitrilchloride $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n)$ kann eine direkte thermische Depolymerisation nicht so ohne weiteres durchgeführt werden, da sich beim Erhitzen zunächst ein hochmolekulares Produkt (Phosphornitrilchloridkautschuk) bildet. Beabsichtigt war die Gewinnung von Phosphornitrilverbindungen, bei denen eine Polymerenreihe existiert und eine direkte Umwandlung der Höherpolymeren in die Niederpolymeren möglich ist. Diese Eigenschaften wurden bei den bisher noch unbekannten Phosphornitrilfluoriden vermutet. Zur Darstellung dieser Fluoride wurde Triphosphornitrilchlorid mit den Fluoriden des Zinks, Bleis und Silbers umgesetzt. In allen Fällen wurden Gemische verschieden hoch fluorierter Phosphornitrilverbindungen erhalten. In größter Reinheit wurde eine bei 106° siedende Fraktion isoliert vom Schmp. $-12,4^\circ$. Die Substanz besitzt die Formel $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$. Danach handelt es sich nicht um ein Derivat des als Ausgangsmaterial verwandten Triphosphornitrilchlorids, sondern um einen Abkömmling des Tetraphosphornitrilchlorids. Beim Erhitzen des Fluorides im Autoklaven auf 260° polymerisiert es sich zu einer kautschukähnlichen Substanz, die dem Phosphornitrilchloridkautschuk sehr ähnlich ist, aber zum Unterschied von diesem bereits bei relativ niedriger Temperatur wieder vollkommen zerfällt. Beim Erhitzen des Fluorids $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$ auf höhere Temperaturen unter Atmosphärendruck erfolgt eine mit steigender Temperatur zunehmende Dissoziation. Die Bildung des Tetraphosphornitrilfluorides $(\text{NPF}_2)_4$ konnte ebenfalls sichergestellt werden. Die tetrameren Verbindungen bilden sich aus dem trimeren Phosphornitrilchlorid infolge thermischen Abbaues eines zunächst entstehenden, höherpolymeren, partiell fluorierten Produktes. Auch einige trimere Phosphornitrilverbindungen wie $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{ClF}_5$ und $(\text{NPF}_2)_3$ konnten gefaßt werden. Letztere vermag ein Fluorhydrat von der Formel $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6 \cdot 2\text{HF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu bilden. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß durch die Einführung des Fluors die Stabilität der polymeren Phosphornitrilhalogenide herabgesetzt wird.

Aussprache: Auf die Frage von Krings, Göttingen, antwortet Vortr.: Die Molekulargewichte der Phosphornitrilfluoride lassen sich ohne weiteres in Benzol bestimmen. Die gefundenen Molekulargewichte sind unabhängig von der Konzentration, so daß die auf die Tetrameren stimmenden Werte nicht etwa durch Assoziation vorgetäuscht sein können.

H. Lettré, Göttingen: „Über partielle Racemate“²¹⁾.

Die Strukturgrenze der Existenz von partiellen Racematen deckt sich, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, mit den Beziehungen, die zwischen Isomorphie und Konstitution bestehen. Ähnliche Abhängigkeit zeigt die Reaktionsbreite von chemisch markierten Antigenen (Obermayer und Pick, Landsteiner) mit ihren Antikörpern (Berger und H. Erlenmeyer). Es wird die Möglichkeit erörtert, daß die Verbindungen aus chemisch markierten Antigenen und ihren Antikörpern partielle Racemate sind.

O. Th. Schmidt, Heidelberg: „Über die Einwirkung von Diazomethan auf Zuckersäure.“

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Zuckersäure (I) in ätherischer Suspension bei 0° findet lebhaftere Reaktion statt, wobei die Säure sich auflöst. Ähnlich wie es bei Weinsäure und Trioxylglutarsäure gefunden worden war²²⁾, werden auch hier außer den Carboxylgruppen noch Hydroxylgruppen methyliert. Aus der Reaktionslösung läßt sich eine schön kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6$ isolieren, die 3 Methoxylgruppen, einen Lactonring

¹⁷⁾ Methodik teilweise in Anlehnung an W. Biltz, G. Rohlfss u. H. U. v. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 113 [1934].

¹⁸⁾ Vgl. hierzu Landolt-Börnstein-Roth, 5. Auflage, S. 200, sowie 2. Erg.-Band, S. 150.

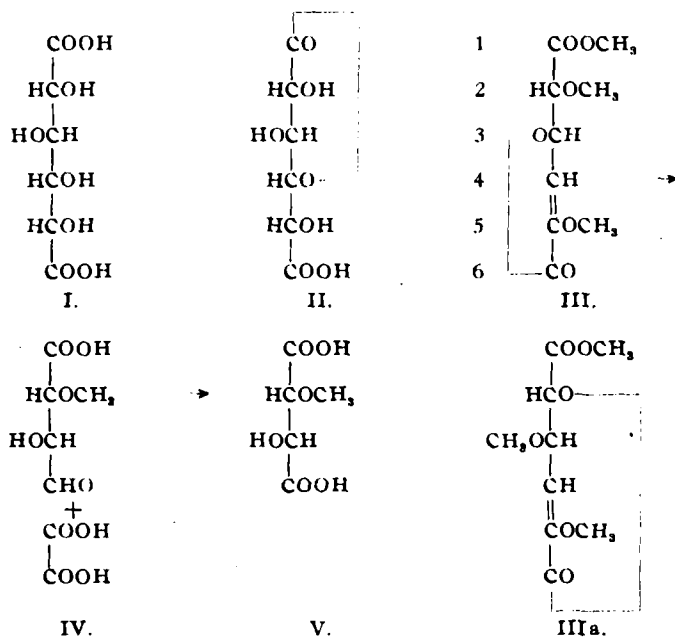
¹⁹⁾ R. Brill, Z. Physik, **105**, 378 [1937].

²⁰⁾ W. Boas, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **96**, 214 [1937].

²¹⁾ S. Lettré, diese Ztschr. **49**, 554 [1936]. Der Vortrag erscheint demnächst in erweiterter Form in dieser Zeitschrift.

²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 2120 [1934].

und eine Doppelbindung enthält. Die Konstitution dieser Verbindung (Formel III) gründet sich auf folgende Beweise:



Der Ester $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6$ läßt sich leicht verseifen zur Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$. Der Lactonring ist in beiden Verbindungen außergewöhnlich stabil; er wird normal, wenn die Doppelbindung durch Aufnahme eines Mols Wasserstoff abgesättigt ist. Die Spaltung durch Ozon und nachfolgende Hydrolyse liefert ein Mol Oxalsäure neben einer stark reduzierenden Säure (IV), die durch Oxydation in Monomethyl-d-Weinsäure (V) übergeführt wurde. Ozonisierung und nachfolgende Behandlung mit methylalkoholischem Ammoniak ergibt Oxamid. Durch diese Reaktionen ist die Lage der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 4 und 5 festgelegt, und es ist eine Methoxylgruppe in 5-Stellung bewiesen. Da das C-Atom 4 in Verbindung III keinen Sauerstoff trägt (nach der Ozonisierung bildet es die reduzierende Gruppe von IV), kann der Lactonring nicht vom C-Atom 1 ausgehen. Er geht vom Carboxyl in 6-Stellung aus und reicht zum C-Atom 3, so daß die letzte Methoxylgruppe am 2. C-Atom sein muß. Die an sich mögliche Formel IIIa läßt sich wegen des optischen Verhaltens der Verbindung ausschließen. Auch aus dem Monolacton der Zuckersäure (II) läßt sich durch dieselbe Reaktion die gleiche Verbindung $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6$ gewinnen; dabei ist die Ausbeute mit 60% bedeutend besser als bei Verwendung von freier Zuckersäure (25%). Angesichts dieser Tatsache erscheint eine Überprüfung der bisher unbestrittenen Konstitutionsformel für das Monolacton der Zuckersäure erwünscht.

K. Alder, Köln: „Untersuchungen über den Verlauf von Diensynthesen.“

Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

Th. Lieser, Königsberg: „Viscositätsuntersuchungen an Celluloselösungen.“ (Gemeinsam mit R. Ebert.)

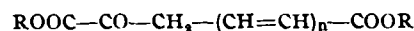
Nachdem in einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung²³⁾ die Chemie der Cellulose in Kupferoxyd-ammoniak aufgeklärt und dargetan worden war, daß die Lösung der Cellulose in Schweizers Reagens und Kupfer-äthylen-diamin eine streng micellare ist, wurden Viscositätsuntersuchungen in seither nicht untersuchten Lösungsmitteln, den starken, quartären organischen Basen, angestellt, in der Absicht, den Zustand der Cellulose in diesen sich außergewöhnlich verhaltenden Lösungsmitteln zu studieren. Es ergab sich, daß die spezifische Viscosität der Cellulose in organischen Basen etwa dreimal so groß ist wie in Kupferoxyd-ammoniak, weiter, daß sie temperatur- und konzentrationsabhängig ist. Aus diesen Ergebnissen läßt sich nicht die Folgerung ziehen, daß der Lösungszustand der Cellulose in organischen Basen ein grundsätzlich

anderer, etwa ein molekularer ist, wie in Kupferoxyd-ammoniak. Überraschend war der Befund, daß die Viscositätsverhältnisse in Kupfer-äthylen-diamin ganz ähnlich denen in organischen Basen sind. Diese Beobachtungen stützen die Auffassung verschiedener Autoren, daß eine einfache Beziehung zwischen Viscosität und Molekülgröße nicht bestehe. Nachdem auf chemischem Wege gezeigt worden ist, daß in Kupferoxyd-ammoniak Micellen und nicht Makromoleküle enthalten sind, andererseits durch Staudinger gezeigt wurde, daß polymer-analoge Cellulosederivate gleiche oder doch nur relativ wenig abweichende spezifische Viscosität besitzen, liegt die Folgerung am nächsten, daß auch die betreffenden Cellulosederivate micellaren Bau besitzen. — Dem Lösungszustand der Cellulose in organischen Basen dürfte, abgesehen von hydrolytischen Einflüssen, der in konzentrierten anorganischen Säuren analog sein.

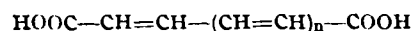
Ausprache: Fricke, Stuttgart: Wenn man die Micellen als durch Assoziation von Molekülen entstanden auffassen kann, müßte ihre Größe u. U. mit steigender Verdünnung abnehmen. Dann müßte die Viscosität im Falle des Vorhandenseins von Micellen eine andere Konzentrationsabhängigkeit zeigen als im Falle des Vorhandenseins von Einzelmolekülen im Sinne Staudingers.

Ch. Grundmann, Heidelberg: „Über die Vinylen-homologen der Glutaconsäure.“

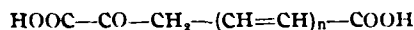
Kürzlich konnten R. Kuhn und Ch. Grundmann²⁴⁾, ausgehend von den Oxalo-polyencarbonsäureestern



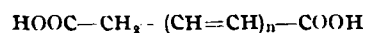
(n = 1,2,3,4,6) die Reihe der Polyen-dicarbonsäuren



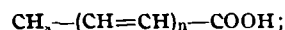
synthetisch erschließen. Die Darstellung der Oxalo-polyencarbonsäureester wurde erheblich verbessert durch Arbeiten unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft und Verwendung von Pyridin als Reaktionsmedium. So erhält man schon mit Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gute Ausbeuten. Durch gelinde alkalische Verseifung entstehen aus den Estern die freien Oxalosäuren



die sich durch hohen Schmelzpunkt und äußerst geringe Löslichkeit auszeichnen. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd führt diese Verbindungen sehr glatt in die um ein C-Atom ärmeren Säuren



über. Aus Oxalo-crotonsäure (n = 1) erhält man Glutaconsäure, aus Oxalo-sorbinsäure (n = 2) Piperylen-dicarbonsäure, identisch mit der von R. Willstätter beim Abbau der Tropalkaloide erhaltenen Säure, deren Konstitution somit endgültig festliegt. Aus Oxalo-oktatriensäure (n = 3) entsteht die Heptatrien-1,3,5-dicarbonsäure-1,7 und aus Oxalo-dekatetraensäure (n = 4) erhält man schließlich die Nonatetraen-1,3,5,7-dicarbonsäure-1,9. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum dieser Vinylen-homologen der Glutaconsäure zeigt vollkommene Übereinstimmung mit dem der Polyen-monocarbonsäuren



eine CH_2 -Gruppe genügt also, um die zweite Carboxylgruppe von dem chromophoren System völlig zu isolieren.

E. Hertel, Bonn: „Induktionswirkungen von Substituenten in aromatischen und aromatisch-olefinischen Systemen.“ Referat fehlt.

J. H. de Boer, Eindhoven: „Das Bestehen einer Aktivierungsenergie bei der Bildung von Oberflächenoxyden bei Metallen.“

Jedes Metall, auch z. B. Gold und Platin, ist, wenn es bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff in Berührung gewesen ist mit einer Oberflächenoxydschicht bedeckt. An Hand von Potentialkurven läßt sich zeigen, daß man erwarten kann, daß der Übergang von oberflächlich an der Metalloberfläche

²³⁾ Liebigs Ann. Chem. 528, 276 [1937].

²⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1757, 1979 [1936].

adsorbierten Sauerstoffmolekülen in chemisch als Oberflächenoxydmoleküle gebundene Sauerstoffatome mit einer Überschreitung einer Potentialschwelle verbunden sein wird. Man wird bei der Bildung des Oberflächenoxyds also eine Aktivierungsenergie zu erwarten haben, die um so größer sein wird, je kompakter das untersuchte Metall ist.

Ein metallischer Caesiumspiegel ändert sich scheinbar nicht, wenn er bei -180° an die Luft gebracht wird; photoelektrische Untersuchungen zeigen aber, daß doch eine Oberflächenoxydschicht da ist. Caesium verhält sich also bei -180° wie viele andere Metalle bei Zimmertemperatur.

Mit H. H. Kraak²⁶⁾ wurde das Verhalten von sehr dünnen Molybdänschichten gegenüber Sauerstoff untersucht. Das elektrische Leitvermögen von derartigen Schichten ist zur Untersuchung der Oberflächenoxydation sehr geeignet: erstens zeigen Schichten von einer mittleren Dicke von etwa 2 Atomen schon ein gut meßbares Leitvermögen und zweitens ändert sich das Leitvermögen sehr stark mit der Dicke der Schicht²⁶⁾. Es zeigte sich nun, daß Schichten von 3 bis 4 Atomen Dicke in Sauerstoff bei Zimmertemperatur eine schnelle Abnahme, bei -180° aber keine Abnahme des Leitvermögens erlitten. Bei -180° ist jedoch eine, mittels *van der Waals*scher Kräfte adsorbierte Schicht von molekularem Sauerstoff an der Oberfläche vorhanden. Wenn unter ständigem Pumpen eine solche Schicht bis auf Zimmertemperatur erwärmt wird, wird ein Teil dieser Sauerstoffmoleküle desorbiert und weggepumpt; ein anderer Teil überschreitet aber eine Potentialschwelle und wird als Oberflächenoxyd gebunden, wobei Valenzelektronen (Leitungselektronen) des Molybdäns beansprucht werden. E. J. W. Verwey und Votr²⁷⁾ haben aus dem kolloidchemischen Verhalten zeigen können, daß Kohlenstoff erst bei etwa 450° mit merklicher Geschwindigkeit ein Oberflächenoxyd bildet. Im Hinblick auf die Oberflächenoxyde verhält sich Kohlenstoff bei etwa 450° wie Molybdän bei etwa Zimmertemperatur und wie etwa Caesium bei -180° .

Aussprache: Krings, Göttingen: Ist das starke Absinken der elektrischen Leitfähigkeit bei sehr geringen Schichtdicken von Metallschichten auf Glas derselbe Effekt, wie ihn vor kurzem *Eucken* bei sehr dünnen Drähten fand und zur Berechnung der freien Weglänge der Elektronen im Metall benutzte? — Votr.: Die außerordentlich große Zunahme des spezifischen Widerstandes der dünnen Metallschichten ist in der Tat teilweise demselben Effekt zuzuschreiben. Da die Schichten viel dünner sind als die dünnsten Drähte, die man benutzen kann, ist die Widerstandszunahme bei den Schichten viel größer, als man bei den Messungen mit Drähten findet. Bei dünnen Alkalimetallschichten scheint dies der bestimmende Effekt zu sein²⁸⁾, bei anderen Metallen aber, wie z. B. Molybdän, ist die Zunahme des spezifischen Widerstandes bei abnehmender Schichtdicke noch viel größer und rührt teilweise von der abweichenden Struktur der dünnen Metallschichten her (größere Atomabstände), wodurch diese Schichten halbleiterähnlich werden²⁹⁾.

W. A. Roth, Braunschweig: „Lösungswärmen von NH_3 , H_2S , CO_2 , SO_2 , HCl , HBr , HJ , Verdünnungswärmen von HF .“

Der Vorgang des Inlösungsgehens von Gasen, die saure oder basische Lösungen geben, ist außerordentlich verschieden.

H_2S : keine Hydratation, keine Dissoziation, Lösungswärme von der Konzentration so gut wie unabhängig, von der Größenordnung der Kondensationswärme.

CO_2 : kaum Hydratation, kaum Dissoziation. Lösungswärme nur ungenau bekannt. Bei beiden Gasen ist der Partialdruck fast genau proportional der Gesamtkonzentration.

NH_3 : weitgehende, aber von der Konzentration abhängige Hydratation, schwache Dissoziation. Lösungswärme in großem Konzentrationsbereich darstellbar als Kondensationswärme $+ \alpha_h \cdot \text{Hydratationswärme}$. Hydratationskonstante $\frac{\alpha_h}{(1-\alpha_h) \cdot N} = 2,42$, Hydratationswärme = 3,26 kcal (beides aus Lösungswärme abgeleitet). Dissoziationswärme negativ.

²⁶⁾ Die ausführliche Veröffentlichung wird demnächst in *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* erscheinen.

²⁷⁾ Vgl. z. B. J. H. de Boer u. H. H. Kraak, ebenda 55, 941 [1936].

²⁸⁾ E. J. W. Verwey u. J. H. de Boer, ebenda 55, 675 [1936].

²⁹⁾ Vgl. A. C. B. Lovell, *Proc. Roy. Soc., London*, Ser. A 157, 311 [1936]; E. T. S. Appleyard und A. C. B. Lovell, ebenda 158, 718 [1937].

SO_2 : schwächere Hydratation, weitgehende Dissoziation in 2 Stufen. Lösungswärme in einem sehr großen Konzentrationsbereich darstellbar als: Kondensationswärme $+ \alpha_h \cdot \text{Hydratationswärme} + \alpha_1 \cdot Q_1 + \alpha_2 \cdot Q_2$. Hydratationswärme nur 0,8 kcal, Hydratationskonstante nur etwa 0,00097, aus Lösungswärmen abgeleitet, beide Dissoziationswärmen positiv, daher starker Anstieg der Lösungswärme mit steigender Verdünnung. Der geringeren Hydratation von SO_2 entspricht *ceteris paribus* trotz der weit stärkeren Dissoziation ein erheblich größerer Partialdruck des Gelösten als bei NH_3 -Lösungen.

HCl , HBr , HJ : keine Hydratation der gelösten Molekeln, so gut wie vollständige Dissoziation, Hydratation der Ionen. Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Konzentration ist bei HCl und HBr stärker verschieden, als bisher angenommen. (HJ ist noch in Arbeit.) Die bisher vielfach angenommenen Gleichungen $Q = a - b \cdot \sqrt{m}$ gelten nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich. Bei HCl findet in ganz verdünnter Lösung ein schwaches, bei HBr ein deutliches Absinken statt. Eine lineare Extrapolation auf $m = 0$ ist namentlich bei HBr unstatthaft.

HF fällt aus der Reihe vollkommen heraus. Die Verdünnungswärmen sind (im Gegensatz zu älteren Messungen) stets positiv und steigen für kleine m -Werte merklich an. Bestimmungen der H -Ionenkonzentration nach der Indikatormethode bestätigen den Befund von *Hudleston* und Mitarbeitern, daß von einfach normalen Lösungen ab H_2F_2 kaum mehr vorhanden ist, sondern nur HF , H^+ , F^- und HF_2^- . Die Dissoziationswärme von HF ist $> +3,3$ kcal, die Bildungswärme von HF_2^- aus $\text{HF} + \text{F}^-$ ist klein. Die Dissoziationskonstante ist noch nicht sicher anzugeben, wahrscheinlich von der Größenordnung 10^{-4} . Die Untersuchungen von HF werden fortgesetzt.

F. Reiff, Marburg: „Über den Suspensionseffekt in konzentrierten Metallsalzlösungen.“

Bei bodenkundlichen Untersuchungen ist gelegentlich beobachtet worden, daß die Wasserstoffionenkonzentration in Bodensuspensionen erheblich größer sein kann als im reinen Dispersionsmittel. G. Wiegner u. Mitarb., vor allem H. Pallmann, haben diesen „Suspensionseffekt“ an kolloiden Systemen eingehend untersucht und durch inversometrische und elektrometrische Bestimmungen bestätigt. Die Größe des Effektes war außer von der Natur und der Konzentration vor allem von der Teilchengröße der dispergierten Substanz abhängig. Je kleiner die Teilchengröße, um so größer der Effekt. Oberhalb einer gewissen Teilchengröße wurde ein Suspensionseffekt nicht mehr beobachtet.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob nicht in Suspensionen von Stoffen mit großer wirksamer Oberfläche (z. B.: Fullererde, Bleichton) trotz des größeren Teilchendurchmessers auch ein Suspensionseffekt auftrat und vielleicht eine Beziehung zwischen diesem und der Bleichkraft oder anderen katalytischen Oberflächeneigenschaften bestand. Die Inversiongeschwindigkeit einer HCl -Zucker-Lösung, in der mit Säure vorbehandelte Fullererde suspendiert war, erwies sich jedoch als ebenso groß wie die einer gleichkonzentrierten HCl -Zucker-Lösung ohne Zusatz. Ein Suspensionseffekt trat aber bei Fullererde und ähnlichen Substanzen auf, als sie in konz. Lösungen solcher Metallchloride suspendiert wurden, deren konz. Lösungen sauer reagieren und auch die Zuckerinversion katalysieren. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß der Suspensionseffekt weder durch von der Vorbehandlung her anhaftende Säure, noch durch Austausch austauschfähiger H -Ionen gegen Metallionen der Lösung verursacht wurde.

Die Größe des Effektes hing davon ab, welche Metallsalzlösung genommen wurde und wie konzentriert sie war³⁰⁾. Eine Suspension von Fullererde in einer LiCl -Zucker-Lösung invertierte 100mal so schnell wie eine gleichkonzentrierte Lösung ohne Fullererdezusatz. Von Bedeutung war ferner die Natur der suspendierten Substanz und die Art ihrer Vorbehandlung. Ein eindeutiger Einfluß der analytischen Zusammensetzung der suspendierten Substanz war nicht zu erkennen. Zwischen der Größe des Suspensionseffektes und anderen, mit der

³⁰⁾ Erklärung des Effektes in konz. Metallsalzlösungen vgl. später erscheinende Veröffentlichung.

Existenz einer wirksamen Oberfläche zusammenhängenden Eigenschaften der untersuchten Substanzen bestand in einigen Fällen eine Parallelität, ohne daß aber auch hier ein klarer Zusammenhang sichtbar wurde.

R. Wintgen, Köln: „Das elektrochemische Äquivalent der Kolloide.“

Referat fehlt.

M. v. Stackelberg, Bonn: „Elektrolytströmungen an einer Quecksilberkathode beim Seidelschen Versuch.“

Elektrolysiert man in einem Becherglas zwischen einer Hg-Kathode und einer beliebigen (z. B. Pt-)Änole eine Lösung von $\frac{1}{100}$ CuCl₂ in gesättigter KCl-Lösung, so tritt eine heftige Strömung im Elektrolyten auf, die durch Sand oder Kohlekörnchen sichtbar gemacht werden kann. Diese von W. Seidel, Leverkusen, entdeckte Erscheinung wurde näher untersucht. Die Stromstärke-Spannungs-Kurve springt bei steigendem angelegtem Potential plötzlich auf einen niedrigen Wert, wobei sich das Kathodenpotential sprunghaft erhöht und die Elektrolytströmung ihre Richtung umkehrt. Das Cu⁺⁺-Ion kann durch Fe⁺⁺⁺ ersetzt werden, nicht aber durch die meisten anderen Kationen. Auch das Cl⁻-Ion ist wesentlich, es kann durch Br⁻, J⁻, CNS⁻ ersetzt werden. — Die Erscheinung wird durch kinematographische Projektion vorgeführt; auch in einer vereinfachten Anordnung, die keine äußere Spannungsquelle benötigt: Ein Zn- oder Fe-Stab wird in die Lösung, die mit Hg unterschichtet ist, eingetaucht, wobei beim Berühren des Hg mit dem Stabe sofort die Wirbelströmung auftritt.

Aussprache: de Boer, Eindhoven: Bei der elektrolytischen Chromabscheidung aus CrO₃-Lösungen hat Liebreich sehr ähnliche Stromspannungskurven und auch ganz deutliche Hystereserscheinungen erhalten. Diese konnten auch bei eigenen Versuchen immer beobachtet werden. Auf der oberen Kurve findet ~~keine~~ Chromabscheidung statt, es bildet sich vielmehr eine kolloidale Abscheidung niedrigerer Wertigkeit (Chromichromat). Vielleicht ist auch hier die Erscheinung an die Verwendung von Metallsalzen mit mehreren Wertigkeitsstufen gebunden, wie es bei Kupfer der Fall ist.

H. J. Antweiler, Bonn: „Interferometrische Beobachtung von Lösungsanomalien an Kathoden.“

Referat fehlt³⁰⁾.

P. L. Günther, Königsberg: „Die Bestimmung von Zerfallskonstanten langlebiger α -Strahler.“

Die Möglichkeit, Heliummengen von 10^{-6} cm³ aufwärts mit einer Genauigkeit von 1—2% zu messen, eröffnet einen Weg, die Zerfallskonstante solcher α -Strahler zu bestimmen, bei denen die Abnahme der Aktivität innerhalb praktischer Meßzeiten unter der Beobachtungsempfindlichkeit liegt. Anstatt die α -Teilchen einzeln zu zählen, werden die im Verlauf einer bestimmten Zeit gebildeten Heliumatome aufgefangen und insgesamt gemessen. Während bei der Methode der α -Teilchen-Zählung die nicht einfache Herstellung gleichmäßiger, sehr dünner Schichten, deren nachträgliche analytische Bestimmung nicht leicht ist, erforderlich ist, müssen bei dieser Heliummethode größere und daher leicht bestimmbare Mengen Substanz verwendet werden, um eine meßbare Heliummenge zu erhalten. Bisher wurden nach dieser Methode die Zerfallskonstanten von Uran (gemeinsam mit F. A. Paneth) und von Thorium bestimmt.

Lösungen von etwa 150 g chemisch reinem Uran (als Uranylinitrat) wurden sorgfältig von Luft befreit und während drei Jahren in Kolben, die mit Stockschen Ventilen geschlossen waren, stehengelassen; nach dieser Zeit wurde das gebildete Helium aus der Lösung befreit und gemessen. Als Mittel aus drei Versuchen (bei jedem Versuch wurden rund $142 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium gemessen) ergab sich für 1 g U_I eine Heliumentwicklung von $1,40 \cdot 10^4$ α -Teilchen pro Sekunde. Daraus errechnet sich $\lambda = 1,72 \cdot 10^{-10}$ /Jahr, $T = 4,04 \cdot 10^9$ Jahre.

Bei den Thoriumversuchen wurde in gleicher Weise verfahren. Hier wurden aus rund 270 g Thorium in 273 Tagen etwa $55 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium gebildet. Bei der Berechnung der Zerfallskonstante ist zu berücksichtigen der Gehalt des Thoriums an den Isotopen Radiothor und Ionium. Das

³⁰⁾ S. das Referat in dem demnächst erscheinenden Bericht über die Bunsentagung in Graz.

Thorium war aus Monazitsand gewonnen. Da der Zeitpunkt der Herstellung des Thoriumnitrats bekannt war, konnte der Radiothorgehalt relativ zum Gleichgewichtsbetrag und seine Abnahme während der Versuchsdauer in Rechnung gesetzt werden; da ferner der Urangehalt des Monazits bekannt war, konnte auch die mit diesem im Gleichgewicht befindliche Ioniummenge berücksichtigt werden. Es ergibt sich dann, daß von der insgesamt erzeugten Heliummenge auf Thorium allein 17% entfallen, das sind für 1 g Thorium $4,30 \cdot 10^3$ α -Teilchen pro Sekunde als Mittel aus zwei Versuchen. Daraus errechnet sich $\lambda = 5,20 \cdot 10^{-11}$ /Jahr, $T = 1,33 \cdot 10^{10}$ Jahre.

Da der Wert $1,38 \cdot 10^{-11}$ /s für die Zerfallskonstante des Radiums als gut gesichert angesehen werden kann, wurden als Prüfung für die Zuverlässigkeit der Heliummethode in gleicher Weise wie bei den Uran- und Thoriumversuchen mehrere Versuche mit einer Radiumlösung durchgeführt. Diese ergaben innerhalb der Fehlergrenze von 2% obigem Wert entsprechend $3,72 \cdot 10^{10}$ α -Teilchen/s für 1 g Radium.

Erlanger Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 15. April 1937.

A. Meuwesen: „Über den Äthylsulfensäure-äthylester, C₂H₅ S·O·C₂H₅.“

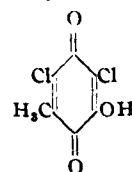
Um den vor einiger Zeit¹⁾ beschriebenen Sulfoxylsäure-diäthylester, S(OC₂H₅)₂, noch genauer zu charakterisieren, wurde versucht, auch den um ein Sauerstoffatom ärmeren Äthylsulfensäure-äthylester zu gewinnen. Dies um so mehr, als ein rein aliphatisches Derivat der hypothetischen Sulfensäure, H·S·OH, in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist.

Nach manchen Versuchen gelang die Darstellung gemäß der Gleichung: C₂H₅S·SCN + NaOC₂H₅ = C₂H₅·S·O·C₂H₅ + NaSCN mit etwa 20% Ausbeute. Die neue Verbindung stellt eine farblose, stechend widrig riechende Flüssigkeit dar, die unlöslich in Wasser ist, jedoch mischbar mit den meisten organischen Solvenzien. Sie unterscheidet sich scharf von dem bekannten isomeren Diäthylsulfoxyd, (C₂H₅)₂SO, durch ihren Siedepunkt (108°/724 mm) und der Anwesenheit einer Äthoxylgruppe im Molekül, wie nach F. Vieböck ausgeführte Äthoxylbestimmungen bestätigten.

Überraschend war im Vergleich zum Sulfoxylsäureester die große Beständigkeit gegenüber oxydierenden Stoffen. So ist Sulfensäureester nicht autoxydabel, und nur ganz starke Oxydationsmittel, wie Äthylhypochlorit und Ozon, vermögen den Körper in Sulfinsäure- bzw. Sulfonsäureester überzuführen. — Bei der Verseifung mit methylalkoholischer Barytlauge entsteht nicht Sulfenat, sondern infolge augenblicklicher Disproportionierung Sulfinat und Mercaptid.

F. Henrich: „Über die Autoxydation von m-Dioxybenzolen in alkalischer Lösung.“

Orcin, in wäßrigem Ammoniak gelöst, geht an der Luft durch Autoxydation in Farbstoffe des Orceins und des Lackmus über. Vortr. untersuchte nun die isomeren Amino-orcine auf ihre Autoxydation in alkalischer Lösung und fand, daß nur das β -Amino-orcin mit p-Stellung von Amino- und Hydroxylgruppe bei der Autoxydation in alkalischer Lösung orcein- und lackmusartige Farbstoffe gibt. Damit war ein Fingerzeig für den Bildungsprozeß dieser Farbstoffe gegeben. Sie mußten indessen durch eine Reihe von Zwischenprodukten entstehen, deren erstes ein Oxychinonimin oder Oxychinon sein mußte. Um dies zu fassen, versuchte Vortr., diese Produkte unmittelbar nach ihrer Bildung in Form von schwer löslichen Derivaten aus der Lösung auszuscheiden und dadurch der weiteren Oxydation zu entziehen, aber ohne Erfolg. Neuerdings gelang es aber, Zwischenprodukte zu fassen, die sich in Form schwer löslicher Kaliumsalze bald aus der Oxydationsflüssigkeit ausschieden, bes. beim Trichlororcin. Tatsächlich erwiesen sie sich als Kaliumsalze des Oxychinons:



¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 937 [1936].