

TAGUNG DER NORDWESTDEUTSCHEN CHEMIEDOZENTEN

in Göttingen vom 25.—27. Februar 1938

FREITAG, DEN 25. FEBRUAR

Vorsitzender: K. Feist, Göttingen.

J. P. Wibaut, Amsterdam: „Einfluß der Temperatur und von Katalysatoren bei der Chlorierung und Bromierung des Pyridins und der Halogenbenzole“¹⁾.

Bei der Chlorierung²⁾ des Pyridins in der Gasphase ist das Temperaturgebiet, in dem man arbeiten kann, kleiner als bei der Bromierung. Bei 400° findet schon beträchtliche Verkohlungs statt, auch wenn mit N₂ verdünnt wird; man erhält 2- und 2,6-Chlorpyridin. Bei 300° beträgt die Ausbeute 60% d. Th., bei 200° bildet sich eine kleine Menge 3,4,5-Trichlorpyridin. Das Rohr war mit Bimsstein oder Glaswolle gefüllt; das Ergebnis ändert sich nicht, wenn als Kontakt FeCl₃ oder HgCl₂ auf Asbest benutzt wird. Bei der Chlorierung des geschmolzenen salzsauren Salzes des Pyridins mit HgCl₂ als Katalysator bei 175 bzw. 200° erhält man 3,5-Dichlorpyridin neben 3-Chlorpyridin und eine kleine Menge 3,4,5-Trichlorpyridin.

Zu beachten ist die teilweise Substitution in 4-Stellung bei 200 bzw. 300°. 4-Chlor- und erst recht 4-Brompyridin sind instabile Verbindungen³⁾. Bei der Aufarbeitung der bei 300° erhaltenen Bromierungsprodukte waren öfter harzartige Substanzen zu beobachten, bei 500° dagegen nicht. Bei 500° ist die Ausbeute größer.

Bei Chinolin, Isochinolin und Benzthiazol verläuft die Bromierung in der Gasphase ähnlich; der Benzolring wird nicht bromiert. Bei 500° entsteht 2-Brom-, bei 300° 3-Bromchinolin⁴⁾. Die Bromierungsreaktionen in der heterocyclischen Reihe sind aus verschiedenen Gründen für ein quantitatives Studium wenig geeignet.

Aus den Untersuchungen über die Halogenierung der Halogenbenzole folgt, daß der Satz „die Halogenatome dirigieren nach ortho-para“ nur eine beschränkte Gültigkeit hat, u. zw. nur bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Zwischen 420 und 450° dirigiert ein Halogenatom vorwiegend nach ortho-para, wenn die Reaktion in Gegenwart eines spezifischen Katalysators, z. B. FeBr₃, ausgeführt wird; dagegen dirigiert das Halogenatom im gleichen Temperaturbereich nach meta, wenn ein spezifischer Katalysator nicht anwesend ist. Über 500° dirigieren die Halogenatome nach meta. Bei vorläufigen Versuchen über die Bromierung des Nitrobenzols in der Gasphase mit FeBr₃ als Kontakt wurde gefunden, daß von etwa 350° an die NO₂-Gruppe des Nitrobenzols durch ein Br-Atom substituiert wird; Nitrobrombenzol wird unter diesen Bedingungen nur in sehr geringer Menge gebildet.

Die Versuche werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Aussprache: Roth, Braunschweig: Die Energieunterschiede der o-, p-, m-substituierten Halogenderivate des Benzols usw. sind nicht genau bekannt. Die m-Verbindungen scheinen die energiereichsten zu sein. Darum ist es interessant, daß — obwohl es sich hier nicht um Gleichgewichte handelt — bei höheren Temperaturen die energiereicheren, bei tiefen Temperaturen die energieärmeren Verbindungen entstehen.

¹⁾ H. J. den Hertog u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 381, 940 [1932]; J. P. Wibaut u. G. Tilman, ebenda 52, 987 [1933]; H. J. den Hertog u. J. P. Wibaut, ebenda 55, 122 [1935]; J. Overhoff u. W. Proost, ebenda 57, 179 [1938].

²⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen mit J. R. Nicolai.

³⁾ J. P. Wibaut, J. Overhoff u. H. Geldof, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 807 [1935].

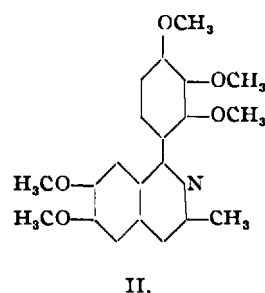
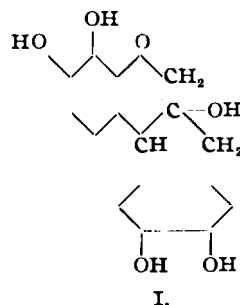
⁴⁾ H. E. Jansen u. J. P. Wibaut, ebenda 56, 699 [1937].

⁵⁾ Nachträglich gestrichen.

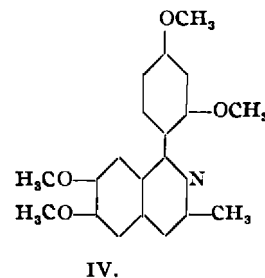
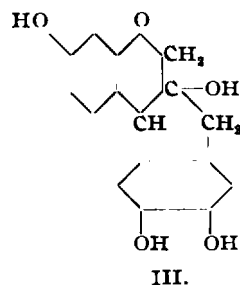
Vorsitzender: J. P. Wibaut, Amsterdam.

P. Pfeiffer, Bonn: „Darstellung alkaloidartiger Substanzen aus Brasilin und Hämatoxylin.“

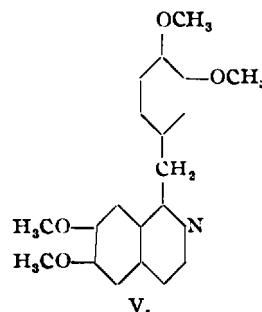
In einer gemeinschaftlich mit Scholl durchgeführten Arbeit ist es gelungen, Brasilin und Hämatoxylin, die färbenden Prinzipien des Rotholzes bzw. Blauholzes, auf recht einfachem Wege in alkaloidartige Substanzen der Isochinolinreihe überzuführen. Aus dem Hämatoxylin I ließ sich die Isochinolinverbindung II



aus Brasilin III die Isochinolinverbindung IV darstellen.



Die letztere Verbindung von der Formel C₂₀H₂₁O₄N bildet farblose Nadeln vom Schmp. 110° und ist isomer mit dem Opiumalkaloid Papaverin vom Schmp. 147° (Formel V)



Aussprache: Awe, Göttingen: Slotta hat vor einigen Jahren 1-Phenyl-isochinoline dargestellt, die sich teilweise als wirksamer und weniger giftig erwiesen haben als das Papaverin⁶⁾.

P. H. Hermans, Ginneken (Holland): „Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus der Hydratcellulose.“

Das Bild der Netzstruktur mit Fransenmicellen, wie es bisher vom Votr.⁷⁾ für die Hydratcellulose entwickelt wurde, muß noch etwas abgeändert werden mit Rücksicht auf die

⁶⁾ S. Slotta u. Haberland, „Spasmodica vom Papaverintyp“, diese Ztschr. 46, 766 [1933].

⁷⁾ P. H. Hermans u. J. A. de Leeuw, Naturwiss. 25, 524 [1937]; P. H. Hermans, Kolloid-Z. 81, 143, 300 [1937], 82, 58 [1938].

Tatsache, daß die spez. Gewichte des trocknen isotropen und des trocknen anisotropen Fadens innerhalb etwa 2% gleich sind. Mit Hilfe eines zuerst von O. Kratky zur Diskussion gestellten Prinzips der „Ordnung in kleinsten Bereichen“ läßt sich ein Bild des micellaren Aufbaus entwickeln, das vom Vortr.⁹⁾ weiter ausgearbeitet worden ist und nunmehr mit allen bisher betrachteten experimentellen Befunden in befriedigender Übereinstimmung ist. Vortr. schließt mit den Bemerkungen, daß man

a) nach diesem Bilde spezielle Hypothesen über besondere Substanzen, welche den amorphen Anteil der Cellulose bilden, entbehren kann;

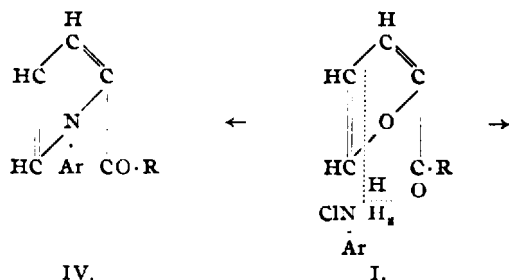
b) die elastischen Eigenschaften der Cellulose auf eine im Prinzip ganz analoge Weise deuten kann, wie neuerdings die Elastizität der hochelastischen Substanzen, wie die des Kautschuks, gedeutet wird;

c) bisher offenbar versäumt hat, dem isotropen Zustand der Cellulose (dem Nullpunkt der Orientierung) genügende Beachtung zu schenken.

Aussprache: Biltz, Hannover, bemerkt, daß bei bestimmten Gläsern Beispiele dafür vorliegen, daß das spez. Gewicht des kristallisierten und des amorphen Körpers einander gleich sind. — Vortr.: Außer dem spez. Gewicht des isotropen Fadens gibt es auch noch andere Gründe, welche eine Ordnung in kleinsten Bereichen wahrscheinlich machen. Diese wäre sogar schon in der kolloiden Lösung als der statistisch wahrscheinlichste Zustand anzusehen. — Rosenbohm, Groningen: Gelatine und natürliche Cellulose zeigen bei der Quellung thermisch die Eigentümlichkeit, daß eine Quellungswärme praktisch allein bei der Aufnahme der ersten etwa 50% Wasser auftritt, die also fester gebunden sind als der Hauptteil des eigentlichen „Quellungswassers“. Ist dies auch bei dieser Kunstcellulosefaser der Fall? — Vortr.: Bei natürlichen sowie künstlichen Cellulosefasern ist die gleiche Erscheinung beobachtet worden. Bei der hygroskopischen Wasseraufnahme durch trocknes Material beträgt die Sorptionswärme des zuerst aufgenommenen Wassers etwa 1000 cal; dieser Wert sinkt dann allmählich ab bis zur normalen Kondensationswärme des Wassers (550 cal)⁹⁾. — Weltzien, Krefeld: Die Ansichten des Vortr. werden auch an anisotropen Kunstfasern, mit deren Quellungsanisotropie wir uns seit etwa 13 Jahren beschäftigen, bestätigt. Es gibt eine Reihe von Erscheinungen, besonders den Rückgang von Dehnungen bei der Quellung, die die Annahme einer netzartigen Struktur fordern. Vor etwa 10 Jahren hat O. Faust auf ähnliche Weise wie Vortr. eine isotrope Kunstfaser aus Hydratcellulose hergestellt. — Thießen, Berlin: Das Auseinanderstreben der Enden von Celluloseketten, die im Micell parallel geordnet vorliegen, ist zusammen mit den scharfen Reflexen der Röntgendiagramme zwanglos unter folgender Voraussetzung zu deuten: Das Cellulosemicell ist ein ultramikroskopischer Mischkristall von Celluloseketten verschiedener Länge. Die Enden der langen Ketten ragen aus den Enden des Micells über die kürzeren heraus („Fransenmicell“). Die „Fransen“ haben infolge der im Kerne des Micells zwischengelagerten kürzeren Fäden so große seitliche Abstände, daß die van der Waalschen Kräfte sie nicht mehr zusammenhalten. Daher streben sie auseinander. — Vortr. dankt für diese Bemerkung, mit der er völlig einverstanden ist.

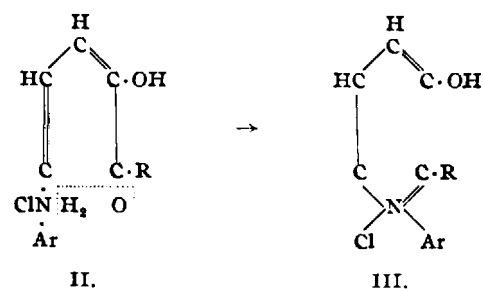
W. Borsche, Frankfurt (Main): „Über die Aufspaltung des Furanringes durch primäre aromatische Amine“ (nach Versuchen von H. Leditschke u. K. Lange).

2-acylierte Furane (I.) lassen sich mit primären aromatischen Basen $\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$ und ihren Chlorhydraten bei 100–110° zu δ -Anilino-butadien-carbonsäure-alkyl- oder -aryl-ketonen (II.) aufspalten, die sich in der Hauptsache sogleich wieder zu 2-substituierten 1-Aryl-3-oxy-pyridiniumchloriden (III.) cyclisieren. Daneben entstehen kleine Mengen von 1-Aryl-2-acylpyrrolen (IV.):



⁹⁾ Erscheint im Aprilheft der Kolloid-Z.

⁹⁾ Vgl. die vorzügliche Darstellung von Sheppard u. Newsome, Ind. Engng. Chem. 26, 285 [1934], mit Literaturzusammenstellung.



Die Versuche wurden mit Erfolg durchgeführt bei $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3, 3,4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$; bei $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, 2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3, 3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2, 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

Im Fural wird nur ein Ring aufgespalten; es entsteht 1-Phenyl-2-furoyl-3-oxy-pyridiniumchlorid. Die Aufspaltung des Furanringes bleibt aus bei $\text{R} = 4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, $2,4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$, bei $\text{Ar} = 2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3, 2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}$, ferner bei Anwendung von Benzylamin. 2-Acetyl-thiophen und 2-Benzoylpyrrol werden ebenfalls nicht verändert.

Es ist bisher nicht möglich gewesen, aus den 1-Aryl-3-oxy-pyridiniumverbindungen durch Abspaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ die zugehörigen 3-Oxypyridine zu erhalten.

W. A. Roth u. H. Siemonsen, Braunschweig: „Die Bildungswärme von $[\text{BeO}]$, nach der „Pythia-Methode“ gemessen.“

Die vorliegenden Angaben über die Bildungswärme von $[\text{BeO}]$ schwanken um 8%, was nur z. T. durch Unreinheit der Präparate erklärt werden kann. Der Maximalwert (145,3 kcal bei konstantem Druck), der durch direkte Oxydation in der Bombe, ohne Verwendung einer Hilfssubstanz, gefunden wurde, erscheint am sichersten, obwohl er um 7,6% höher liegt als der bisher für den wahrscheinlichsten angenommenen (135,0 kcal). Verfasser verwenden sehr reines Beryllium von der Degussa; sie mischen die Hilfssubstanz (Paraffinöl als Initialzünder) dem Metall nicht direkt bei, sondern arbeiten nach der beim Bor bewährten „Pythia-Methode“, die eine räumliche Trennung der beiden Stoffe erlaubt, so daß jede Nebenreaktion ausgeschlossen ist. Es werden zwei Schälchen verwendet; in das untere aus Platin kommt die Hilfssubstanz und ein Dreifuß aus Platin, der ein oberes Schälchen aus $[\text{BeO}]$ trägt, das das Metall aufnimmt; dieses wird durch die Erwärmung von unten zur Reaktion gebracht. So erhalten Verfasser in drei Versuchen $+147,4 \pm 0,8$ kcal bei 20° und konstantem Druck. Die Unsicherheit von etwa 0,5% beruht einzig und allein auf der Bestimmung der aufgenommenen Sauerstoffmenge, die nur 0,25 g beträgt. Der Wert liegt noch 1,5% über dem bisherigen Höchstwert. — Die „Pythia-Methode“ kann auch bei anderen Elementen, deren Oxydationswärmen verschieden gefunden worden sind, wie Ti, Si, Al, Ge, Zn, Cd, zu besseren Ergebnissen führen.

A. Benrath, Aachen: „Über das Vierhydrat des Kobaltchlorids und des Kobaltbromids.“

Die Löslichkeitspolythermen des Kobaltchlorids und des Kobaltbromids wurden besprochen. Das Vierhydrat des Chlorids¹⁰⁾ ist zwischen 49° und 57,5°, das des Bromids zwischen 49° und 61° beständig. Dann wurden folgende Dreistoffsysteme besprochen und ihre Polythermen in der von Jänecke angegebenen x, m, t-Darstellung gezeigt.

1. Das System $\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 - \text{NaCl}$. Beständig sind die drei Hydrate des Kobaltchlorids und das Natriumchlorid.

2. Das System $\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 - \text{KCl}$. Beständig sind außer den drei Hydraten des Kobaltchlorids und dem Kaliumchlorid das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Das System $\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$. Beständig sind außer den drei Hydraten des Kobaltchlorids und dem Ammoniumchlorid die Doppelsalze $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Da in diesem System leicht anomale Mischsysteme entstehen, so muß man, um wahre Gleichgewichte zu erreichen, den Bodenkörper mehrere Wochen mit der Lösung in Berührung lassen und während dieser Zeit häufig zerkleinern.

¹⁰⁾ H. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 220, 142 [1934].

4. Das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2-\text{LiCl}$. Beständig sind außer den drei Hydraten des Kobaltchlorids die Salze $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiCl und die Doppelsalze $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4(\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Die von Bassett¹¹⁾ angegebenen Doppelsalze $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{LiCl} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ konnten nicht gefunden werden.

5. Das System $\text{H}_2\text{O}-\text{CoBr}_2-\text{NH}_4\text{Br}$. Beständig ist außer den drei Hydraten des Kobaltbromids und dem Ammoniumbromid das Doppelsalz $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Doppelsalze treten in der Nähe der Temperaturen auf, bei denen sich das Sechshydrat der Kobalthalogenide unter dem Einfluß der Alkalihalogenide entwässert. Zur Erklärung der Blaufärbung der Lösungen ist es also zweckmäßig, die Hydrattheorie mit der Komplextheorie in folgender Weise zu vereinigen: Die blaue Farbe der Lösung rührt von dem komplexen Anion CoX_4 her, das sich bei Temperaturen bildet, bei denen der Komplex $\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Entwässerung zerfällt.

Vorsitzender: P. Pfeiffer, Bonn.

U. Hofmann, Rostock: „Über die aktive Oberfläche von Kohlenstoff.“ (Nach Untersuchungen mit F. Pankel, H. E. Anker u. E. König.)

Die aktive Oberfläche des Kohlenstoffs wird von der Oberfläche der kleinen graphitähnlichen Kristalle gebildet, aus denen der Kohlenstoff besteht. In der Oberfläche des einzelnen Kristalls ist zu unterscheiden zwischen den Basisflächen, die durch die Sechsecken des Kohlenstoffs gebildet werden, und den Prismenflächen, in denen die Ränder dieser Ebenen liegen. Durch Oxydation mit Sauerstoff bei mäßig hohen Temperaturen, z. B. bei 400° , bekommt bekanntlich die Oberfläche gegenüber wässrigen Lösungen sauren Charakter, der durch Neutralisation von Natronlauge gemessen werden kann (saure Oberflächenoxyde, *Kruyt*). — Durch Verkoken bei 1000° gereinigter Kohlenstoff oder aktivierter Kohlenstoff (z. B. durch CO_2 bei 900°) hat keine sauren Eigenschaften. — Die Untersuchung an Zuckerkohle und Supra-Norit ergab, daß bei Kohlenstoff, dessen Oberfläche durch Aktivierung möglichst bei allen Kristallen freigelegt ist, nach Erzeugung saurer Oxyde auf der Oberfläche die Adsorption von Phenol und auch die katalytische Leistung sinkt. (Die katalytische Leistung wurde an der Synthese von HBr aus strömendem Br_2 und H_2 gemessen. Als Maß diente die maximale Ausbeute an HBr pro h und g C bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Mischungsverhältnis H_2/Br_2 .) — Bei Zuckerkohle tiefer Darstellungstemperatur (300°) mit etwa 70% Kohlenstoff ist die Natronlaugeadsorption besonders groß. Diese Kohle enthält noch unauswaschbare organische Verbindungen, die vermutlich am Rand der Schichtebenen chemisch gebunden sind und saure Gruppen enthalten. Die Adsorption von Phenol und die katalytische Leistung dieser Kohle sind gering, obwohl entsprechend der großen Natronlaugeadsorption die Oberfläche der einzelnen Kriställchen in großem Umfang zugänglich sein muß. — Es erscheint danach wahrscheinlich, daß allgemein die sauren Oberflächenoxyde von besonders exponierten Atomen der Schichtebenenränder gebildet werden und daß auch die Adsorption von Phenol und die katalytische Leistung bei der Bromwasserstoffsynthese von den Prismenflächen bewirkt werden, da beide durch die Bildung saurer Oberflächenoxyde verringert werden.

Aussprache: Krings, Bitterfeld: Graphitkristalle von einer Größe bis zu 1 mm, aber sehr geringer Blättchendicke (Interferenzfarben), lassen sich auch durch sehr hohes Erhitzen von Zuckerkohle bis in die Gegend von $1800-1900^\circ$ erhalten. — Thießen, Berlin: Nach dem Ergebnis der Beugung von Elektronen an ultramikroskopischen Graphitkristallen ist es möglich, daß die Basisfläche oder die Prismenfläche des Kristalles Klüfte oder Aufwachsungen (?) molekularer Dimensionen aufweist. Zwischen beiden Möglichkeiten läßt sich unterscheiden durch Ableuchten der Basisflächen von Graphiteinkristallen mit streifend einfallendem monochromatischen Elektronenlicht. Redner hat solche Versuche bereits vorbereitet und fragt den Vortr. nach Abmessungen und Herkunft der von ihm erwähnten Graphiteinkristalle. — Vortr.: Die von uns untersuchten Graphiteinkristalle maßen etwa 2 mm in der Schichtfläche und einige hundertstel Millimeter senkrecht dazu. Sie waren mir von Herrn Schleede zur Verfügung gestellt worden, der sie von Herrn Laitakari, Finnland, erhalten hatte.

¹¹⁾ H. Bassett u. I. Sanderson, J. chem. Soc. London 1932, 1855.

E. Rosenbohm, Groningen: „Über einige merkwürdige Erscheinungen bei Metallen.“

Die Übereinstimmung in den Zahlenangaben für verschiedene physikalisch-chemische Größen auch der neuesten Zeit läßt gerade bei den Metallen noch viel zu wünschen übrig. Der Grund ist weder in der Meßtechnik noch in der Reinheit der Stoffe zu suchen. So läßt sich z. B. Silber leicht außerordentlich rein herstellen, während die Angaben verschiedener Beobachter etwa der mittleren spezifischen Wärme \bar{C}_p als Temperaturfunktion erheblich schwanken und vor allem, von etwa 600° an, meist einen unwahrscheinlich schnellen Anstieg aufweisen. Dieser Verlauf von \bar{C}_p kommt nicht dem reinen Ag zu, sondern einem System $\text{Ag} + \text{X}$. Als diese Unbekannte X ist ein aus der Luft aufgenommenener Gasrest anzusprechen, dessen Menge so gering ist, daß er bei 600° mit gewöhnlichen Mitteln noch nicht nachweisbar ist. Ag, das im Vakuum geschmolzen und abgekühlt ist, und das bei der Untersuchung des Wärmeinhaltes im Vakuumtiegel eingeschlossen wurde, zeigt einen völlig normalen gleichmäßigen und langsamen Anstieg von \bar{C}_p mit steigender Temperatur. Wenn man Silber an der Luft schmilzt und abkühlen läßt, so findet man schon für \bar{C}_p ($20-100^\circ$) Werte, die um 1% schwanken, je nachdem das untersuchte Stück aus dem Innern oder vom äußeren Rande des Silberblockes herrührt. Dieser starken Beeinflussung vieler physikalisch-chemischer Größen durch äußerst geringe Gasmengen wurde bisher zu wenig Beachtung geschenkt. Sie ist bei vielen Metallen zu beobachten und gibt Anlaß zu sehr merkwürdigen Erscheinungen. So bewirken derartige unmeßbar kleine Gasreste bei Ti und Fe bei ganz bestimmten Temperaturen eine Anzahl scharfer und auch gut reproduzierbarer Knicke in der $\bar{C}_p = f(T)$ -Kurve (bei Ti auch in der entsprechenden Kurve für den elektrischen Widerstand). Diese Knicke verschwinden — und man erhält eine normale Kurve —, wenn man die Metalle im Hochvakuum über eine bestimmte, vom Metall selbst abhängige Temperatur erhitzt.

Während man bei diesen Metallen mit großer Sicherheit Gasreste als Ursache der Abweichung ansehen kann, gibt es bei anderen Metallen Erscheinungen, die noch völlig unklar sind. So kann man etwa bei kompakten Stücken von Be und Zr, um die best untersuchten zu nennen, von gewissen Temperaturen an die spezifische Wärme überhaupt nicht bestimmen, weil es stundenlang dauern kann, bis das erhitzte und in das Calorimeter gebrachte Metallstück seine Wärme abgegeben hat. Diese verzögerte Wärmeabgabe verschwindet aber, und man erhält eine gewohnte \bar{C}_p -Kurve, wenn man das Metall in kleinen Stücken oder in Pulverform untersucht. Schließlich sei hier noch auf das seltsame Verhalten der seltenen Erdmetalle hingewiesen. Ce z. B. zeigt in einem bestimmten Temperaturintervall (etwa $300-400^\circ$) anfangs eine Unbestimmbarkeit von \bar{C}_p . Eine genaue Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ergab, daß es sich hier um ein gestörtes und nur sehr langsam herstellbares „inneres“ Gleichgewicht zwischen verschiedenen noch unbekannten Formen des Metalls handeln muß. Erhitzt man nämlich Ce im Hochvakuum, zunächst nicht über 480° , und mißt die Widerstandsveränderung mit der Temperatur, so erhält man eine S-förmige Kurve. Beim erstmaligen Erhitzen über 500° weist die Abkühlungskurve des Widerstandes zwei deutliche Knicke bei 395° und bei 440° auf. Diese Knicke bilden sich bei jedem weiteren Erhitzen tiefer und schärfer aus, bis sie schließlich nach mehr als zehnmaligem Erhitzen und Abkühlen konstant werden und man eine Temperatur-Widerstandskurve erhält, die genau reproduzierbar ist und die aus 3 Teilen besteht mit gänzlich verschiedenen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, wobei also plötzlich bei einer bestimmten Temperatur die eine Ce-Form in die andere übergeht. Ähnliche Erscheinungen finden sich — soweit bisher bekannt — auch bei La und Nd. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Aussprache: Krings, Bitterfeld: Beim Eisen gibt die Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur ähnliche Wellenlinien wie die vom Vortr. geschilderten Kurven der spez. Wärme und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes mit Abständen der Minima von etwa 100° . (Messungen von Borelius.)

SONNABEND, DEN 26. FEBRUAR

Vorsitzender: W. Borsche, Frankfurt a. M.

B. Jacobi, Ludwigshafen: „Aus der Technik der Polymerisationsreaktionen“¹²⁾.

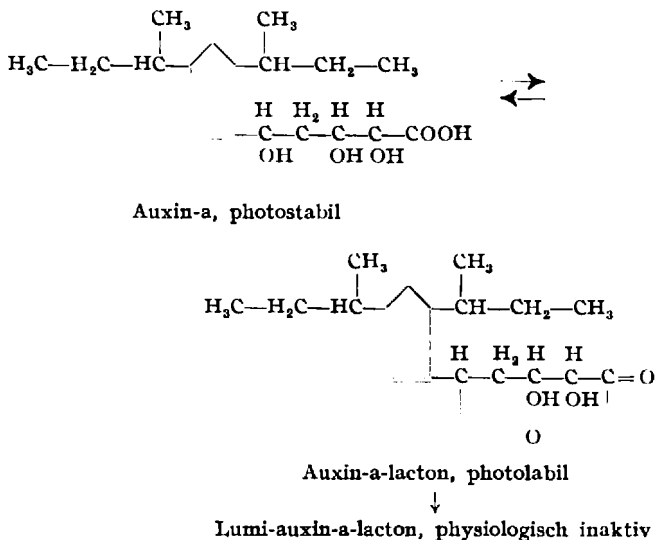
Während die Arbeiten auf dem Gebiet der Hochpolymeren im ersten Jahrzehnt nach dem Kriege rein wissenschaftliche Fragen behandelten, zeigten bereits die ersten Versuche mit polymerisierbaren Substanzen, daß für die technische Durchführung von Polymerisationsreaktionen die Lösung der Verfahrensfrage aller chemischen Bearbeitung voranzugehen habe. Polymerisation in Lösung, Emulsionspolymerisation und Mischpolymerisation waren die einzelnen Stufen der Entwicklung. Als „Nebenprodukte“ bei dieser technischen Arbeit haben sich manche Beobachtungen über die Wirkung und Reaktionsfähigkeit einzelner aktiver Gruppen bei Mischpolymerisaten ergeben, die in Zusammenhang mit der Frage nach dem Vorhandensein und der Nachweisbarkeit von Endgruppen von Interesse sind.

Zum Schluß behandelte Vortr. die Frage, welche Verbindungen überhaupt polymerisieren, ferner die Reaktionskinetik der Emulsionspolymerisation und die Vorprodukte, d. h. die monomeren Ausgangsmaterialien, unter denen das Acetylen an erster Stelle steht.

H. Erxleben, Utrecht: „Über die Photoinaktivierung von Auxin-a-lacton und ihre Bedeutung für den Phototropismus.“

Auxin-a-lacton ($C_{18}H_{30}O_4$) geht bereits bei kurzer Ultraviolettbestrahlung in das physiologisch völlig inaktive Lumi-auxin-a-lacton ($C_{18}H_{28}O_3$) über. Die gleiche Verbindung erhält man auch beim Aufbewahren der Kristalle oder Lösungen im Laufe einiger Monate. Das Lumi-auxin-a-lacton zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum im Ultraviolett mit einem Maximum bei 295 m μ . Es ist als δ -Enollacton mit zwei Doppelbindungen und einer alkoholischen Hydroxylgruppe in α -Stellung zum Carboxyl zu formulieren. Auf Grund des Ozonabbaus, der ein gesättigtes Ringketon $C_{13}H_{24}O$ liefert, ist anzunehmen, daß die ursprüngliche Doppelbindung nicht mehr im Ring steht. Da die Wasserabspaltung bei der Bildung der Verbindung wahrscheinlich zwischen dem β - und γ -Kohlenstoffatom der C_5 -Seitenkette erfolgt, dürfte sich die zweite Doppelbindung konjugiert zur ersten befinden, was auch auf Grund des spektralen Verhaltens zu fordern ist.

Es war wahrscheinlich, daß die leichte Inaktivierbarkeit des Auxin-a-lactons pflanzenphysiologische Bedeutung besitzen würde. Nimmt man an, daß in der Zelle ein Gleichgewicht zwischen dem photostabilen Auxin-a und seinem photolabilen Lacton besteht, so ist unter dem Einfluß des Lichtes die Bildung des inaktiven Lumi-auxin-a-lactons und damit eine Verarmung an aktivem Wuchshormon in den belichteten Zellen zu erwarten:

¹²⁾ Der Vortrag erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

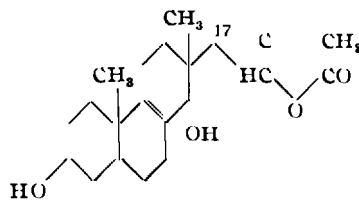
Damit würde die Beobachtung von J. v. Overbeek¹³⁾ in Einklang stehen, daß Auxin im Licht geringere Wirksamkeit besitzt als im Dunkeln. Vor kurzem gelang es nun V. J. Koningsberger u. B. Verkaar¹⁴⁾ eine wichtige Stütze für die obige Theorie zu erbringen. Sie beobachteten nämlich, daß phototropische Krümmungen an decapitierten und entsaateten Avena coleoptilen nur bei Zugabe von Auxin als Wuchshormon, nicht aber bei Anwendung der photostabilen β -Indolyllessigsäure auftraten. Somit ist also einer der für die phototropischen Erscheinungen wichtigen Vorgänge in der Tat eine photochemische Reaktion.

Da in vitro die Photoinaktivierung des Auxin-a-lactons nur mit ultraviolettem Licht erfolgt, muß man annehmen, daß in der Pflanze, in der vor allem das blauviolette und blaue Licht phototropisch wirksam ist, Sensibilisatoren eine Rolle bei der Umwandlung spielen. Nach den Arbeiten von Bünning¹⁵⁾ entspricht die phototropische Empfindlichkeit bei verschiedenen Wellenlängen der Absorptionskurve von Carotin; überdies erwiesen sich nur carotinhaltige Pflanzenteile als phototropisch empfindlich. In eigenen Versuchen konnte die Photoinaktivierung von Auxin-a-lacton-Lösungen bei Zusatz von Carotin auch mit an sich nicht mehr wirksamem Licht ($\lambda = 436$ und $494 \text{ m}\mu$) festgestellt werden.

Aussprache: Schoeller, Berlin, fragt, ob dem Heteroauxin eine besondere physiologische Wirkung zukommt, etwa auf Anregung der Wurzelbildung. — Vortr.: Die bisher beobachteten Unterschiede in der Wirkung zwischen Auxin und Heteroauxin bei der Wurzelbildung sind nur quantitativer Art.

R. Tschesche, Berlin: „Glykoside der Digitalisgruppe ohne Herzwirksamkeit“¹⁶⁾ (mitbearbeitet von K. Bohle).

In den letzten Jahren sind einige natürlich vorkommende Glykoside der Digitalisgruppe bekanntgeworden, denen die Herzwirksamkeit abgeht, wie Allocymarin, Alloemicymarin, Diginin und Adynerin. Die Aufklärung der Ursache der physiologischen Inaktivität ist aus verschiedenen Gründen bedeutungsvoll: Einmal schien es möglich, daß Vorgänge, die in den Pflanzen zu unwirksamen Glykosiden führen, auch beim Abbau im Tierkörper eintreten können. Nach Lendle findet ein solcher unter Umständen in recht beträchtlichem Ausmaß statt. Möglicherweise waren auch Einblicke in die Aufgaben zu erhalten, die diese Stoffe im Leben der sie bildenden Pflanzen haben. Die Auffindung einer Reihe von Enzymen, die ihren Umbau und Abbau spezifisch regeln, macht es recht wahrscheinlich, daß den herzwirksamen Glykosiden eine Rolle im Stoffwechselgeschehen der Pflanzen zukommt.



Es konnte gezeigt werden, daß die Alloglykoside Allocymarin und Alloemicymarin, die aus Cymarin und Emicymarin unter dem Einfluß eines Enzyms entstehen, durch eine sterische Änderung am C-Atom 17 des Cholan-Kohlenstoffgerüsts gebildet werden. Sie sind nicht mehr in der Lage, Isoverbindungen zu geben. Die physiologische Unwirksamkeit des Adynerins hat aber eine andere Ursache, da es noch eine Isoverbindung bildet. Es wurde für sein Genin, Adynerigenin, die obenstehende Konstitution abgeleitet. Die Unwirksamkeit ist wahrscheinlich auf die Extradoppelbindung zwischen C_8 und C_9 zurückzuführen.

F. v. Werder, Darmstadt: „Über Dihydrotachysterin.“

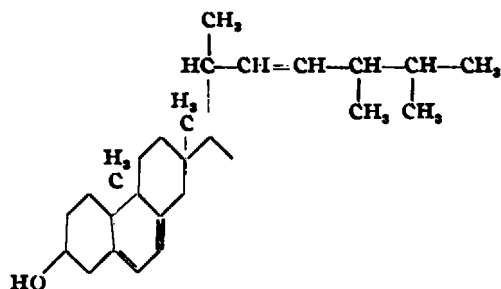
Aus dem bei der Reduktion des Tachysterins mit Natrium und Alkohol anfallenden Stoffgemisch, das nur eine sehr geringe antirachitische Wirksamkeit, jedoch einen starken Einfluß auf den Kalkstoffwechsel besitzt, konnte Vortr. in

¹³⁾ J. gen. Physiol. 20, 283 [1936].¹⁴⁾ Rec. Trav. Bot. Néerl., im Druck.¹⁵⁾ Planta 26, 719; 27, 148 [1937].¹⁶⁾ Zur Konstitution der pflanzlichen Herzgifte vgl. Tschesche, diese Ztschr. 47, 729 [1934].

einer Ausbeute von 20–30% Dihydrovitamin I isolieren und damit den nahen strukturellen Zusammenhang zwischen Tachysterin und Vitamin D₂ sicherstellen¹⁷⁾. Dihydrovitamin I ist antirachitisch unwirksam und ohne Einfluß auf den Serumkalkspiegel.

Neuerdings gelang es Votr., aus chromatographisch stark angereicherten Präparaten das wirksame Prinzip des Dihydrotachysterins über kristallisierte niedere Fettsäureester rein darzustellen. Der wirksame Alkohol und seine Ester sind durch Absorptionsspektren ausgezeichnet, die hohe Maxima bei den Wellenlängen 242, 251 und 261 m μ aufweisen und damit die Verfolgung der Anreicherung wesentlich erleichtern. Der neue Wirkstoff besitzt eine größere Calcinosefaktorkwirkung, als sie bisher an Bestrahlungsprodukten des Ergosterins und deren Abkömmlingen beobachtet worden ist. Der Giftgrenzwert für die Maus¹⁸⁾ liegt bei etwa 10 γ . Die Dosis 5 γ ist im Schutzversuch auf antirachitische Wirksamkeit voll wirksam.

Das kristallisierte Acetat des neuen Wirkstoffs reagiert bei 135° nicht mit Maleinsäureanhydrid; es nimmt drei Moleküle katalytisch erregten Wasserstoff auf. Beim oxydativen Abbau wurde ein ungesättigtes Keton mit 19 Kohlenstoffatomen als Semicarbazon der Zusammensetzung C₁₉H₃₀ON₃ isoliert. Das Semicarbazon hat kein charakteristisches Absorptionsspektrum, es kann demnach nicht das Derivat eines α,β -ungesättigten Ketons sein. Die Identität mit dem Semicarbazon, das Windaus u. Grundmann¹⁹⁾ beim oxydativen Abbau des Vitamins D₂ erhielten, ist wahrscheinlich, aber noch nicht bewiesen. Die Bildung eines ungesättigten Ketons C₁₉H₃₀O läßt sich nur so deuten, daß eine oxydative Aufspaltung einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 7 und 8 stattgefunden hat, daß also das Ketonmolekül noch die Kohlenstoffringe C und D und die ungesättigte Seitenkette enthält. Da für die zweite Doppelbindung des Wirkstoffs nur die konjugierte Lage 5, 6 in Frage kommt und sich die dritte Doppelbindung wie beim Tachysterin zwischen den Kohlenstoffatomen 22 und 23 befindet, ergibt sich für das wirksame Prinzip des Dihydrotachysterins die Formel:



Ausprache: Kraut, Dortmund: Gemeinsam mit Fr. Holte u. J. Gärching wurde festgestellt, daß das Dihydrotachysterin außer dem Kalkgehalt auch den Kieselsäuregehalt des Blutes erhöht und auch hierin mit dem Parathormon übereinstimmt.

O. Linsert, Wuppertal: „Über das Vitamin D₅.“
Referat fehlt.

Vorsitzender: H. Wienhaus, Tharandt.

H. H. Inhoffen, Berlin: „Neue Verbindungen der Sexualhormonreihe“ (mit W. Hohlweg).

Durch Einwirkung von Acetylen-kalium auf Oestron in flüssigem Ammoniak — nach dem gleichen Verfahren, wie es von Rusicka u. Hofmann²⁰⁾ sowie von Kathol, Logemann u. Serini²¹⁾ bei Androstan-ketonen angewandt wurde — erhält man das 17-Äthynyl-oestradiol (I), das aus Methanol-Wasser in feinen Nadeln vom Schmp. 145–146° kristallisiert²²⁾.

Das aus I nach Schotten-Baumann bereitete Monobenzoat kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in Nadeln vom Schmp. 200–202° und liefert nach der alkalischen Verseifung I zurück.

¹⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 722 [1934].

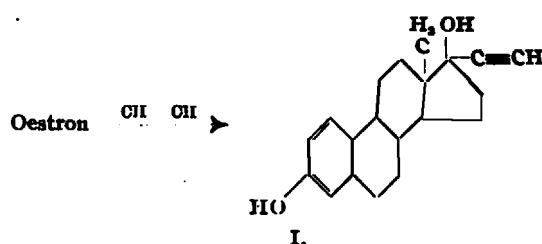
¹⁸⁾ Vgl. Biochem. Z. 237, 270 [1931].

¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 524, 297, 298 [1936].

²⁰⁾ Helv. chim. Acta 20, 1280 [1937].

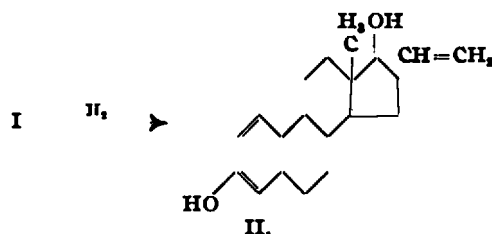
²¹⁾ Naturwiss. 25, 682 [1937].

²²⁾ H. H. Inhoffen u. W. Hohlweg, ebenda 25, 96 [1938].



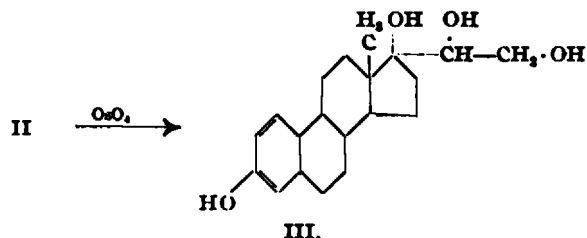
I ist an der kastrierten Ratte bei subcutaner Injektion mit 0,1 γ voll wirksam, besitzt also, subcutan verabreicht, die gleiche Wirksamkeit wie das Oestradiol. Bei peroraler Verabreichung ist I an der kastrierten Ratte mit 3 γ wirksam, während die perorale Ratten-Einheit des Oestradiols bei 50 γ liegt.

Durch partielle Hydrierung von I mit Nickel erhält man das Äthynyl-oestradiol (II)²³⁾, das aus verd. Methanol in Nadeln vom Schmp. 148–150° kristallisiert, $[\alpha]_D + 57,3^\circ$ (Dioxan); das Monobenzoat kristallisiert aus Chloroform-Methanol in Nadeln vom Schmp. 159–161°.



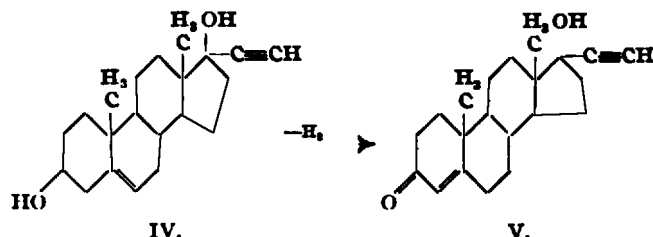
II ist an der kastrierten Ratte subcutan mit 0,5–0,6 γ und peroral mit 50–60 γ wirksam. Hiermit ist die Annahme bestätigt, daß die verstärkte perorale Wirksamkeit von I auf das Vorhandensein der Äthynylgruppe zurückzuführen ist.

Addiert man an die Äthylen-Bindung von II mittels Osmium-tetroxyd zwei Hydroxylgruppen²⁴⁾, so erhält man ein Dioxy-äthynyl-oestradiol der Formel III, das aus Aceton-Benzin in Nadeln vom Schmp. 207–208° kristallisiert.



III ist an der kastrierten Ratte sowohl subcutan als auch peroral mit 10 γ vollkommen unwirksam.

Im Hinblick auf die physiologischen Eigenschaften des Äthynyl-oestradiols wurde eine Verbindung der Pregnanreihe mit einer Äthynylgruppe im Molekül dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente das Äthynyl-androstendiol (IV), das man aus Dehydro-androsteron durch Anlagerung von Acetylen erhält^{25, 26)}. Durch Oxydation der sekundären Hydroxylgruppe in IV mittels Aluminium-isopropylat in Aceton-Benzol erhält man das entsprechende Keton, das Pregnen-in-ol-17-on-3 (V), das aus Chloroform-Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 264–266° kristallisiert; das Semicarbazon kristallisiert aus Aceton in feinen Nadeln vom Schmp. 230–231°.

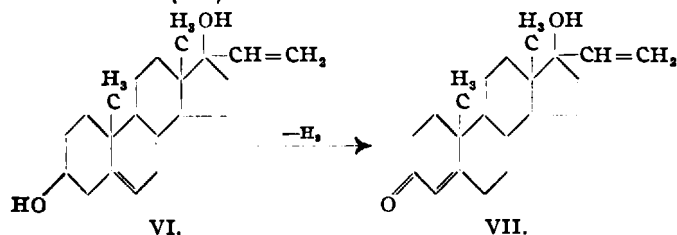


Auf Corpus luteum-Hormon-Wirkung geprüft, erwies sich V beim infantilen, mit Follikelhormon vorbehandelten Kaninchen mit 2 mg als voll wirksam. V besitzt also, sub-

²³⁾ In der Androstanreihe von Kathol, Logemann u. Serini durchgeführt, Naturwiss. 25, 682 [1937].

cutan verabreicht, etwa $\frac{1}{3}$ der Aktivität des Progesterons. Die perorale Prüfung ergab schon mit 4 mg ein positives Resultat, während das Progesteron, in derselben Art geprüft, noch mit 60 mg vollkommen unwirksam ist.

Durch eine analoge Oxydation des Äthynyl-androstendiols (VI)²¹ erhält man das entsprechende Keton, ein Pregnadien-ol-17-on-3 (VII).



Die wirksame Dosis von VII beim infantilen Kaninchen liegt bei etwa 6–7 mg subcutan und 12–14 mg peroral. Die Aktivität von VII ist also gegenüber der des Äthynyl-ketons V auf etwa $\frac{1}{3}$ herabgesunken.

Aussprache: Butenandt, Dahlem: Da die physiologische Wirkung des Progesterons sehr spezifisch ist, darf als wahrscheinlich gelten, daß die hohe Aktivität des 17-Äthynyl-testosterons im Allen-Corner-Test auf einen Übergang dieser Verbindung im Organismus in einen dem Progesteron sehr nahestehenden Stoff zurückzuführen ist; es könnte durch Addition von H_2O an die Äthynylgruppe das 17-Oxy-progesteron entstehen, dessen Untersuchung von Interesse sein dürfte. — Vortr. weist darauf hin, daß vielleicht auch eine Umlagerung nach Rupe mit anschließender partieller Hydrierung zum Progesteron selbst stattfinden könne.

E. Auhagen, Wuppertal: 1. „Über die Bildung von Anhydro-d-arabit.“

Aus dem bei der Reduktion von Acetobrom-d-arabinose $C_{11}H_{15}O_7Br$ mit Zinkstaub entstehenden Reaktionsgemisch wurde als Nebenprodukt des Diacetyl-arabinals eine Verbindung $C_{11}H_{16}O_7$ in derben Prismen isoliert. Fp. 73° , $Kp_{0,01}$: 120° , $[\alpha]_D^{22} = -50^\circ$ (Wasser). Indifferent gegen Fehlingsche Lösung und Brom. Bei der Verseifung mit Baryt oder methylalkoholischem Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_6H_{10}O_4$, Prismen, Fp. $94-95^\circ$, $[\alpha]_D^{22} = -98^\circ$ (Wasser). Es handelt sich um Anhydro-d-arabit, entstanden durch Austausch von Brom gegen Wasserstoff, und damit um ein Homologes der beiden natürlich vorkommenden Anhydrohexite Styrcit und Polygalit. Es gelang nicht, den entsprechenden Anhydrosorbit als Nebenprodukt des Glucals in kristallisierter Form zu erhalten.

Aussprache: Micheel, Münster: Styrcit ist wegen der Leichtigkeit, mit der er eine Dibenzolverbindung bildet, ferner wegen des von W. Freudenberg erbrachten Beweises als d-Anhydromannit zu formulieren.

2. „Lactoflavinphosphorsäure als Vitamin B₆“

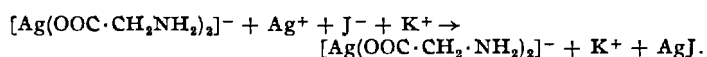
Die Angabe von Karrer, Laszt u. Verzar²⁴), daß Lactoflavinphosphorsäure die durch Vitamin-B₆-Mangel hervorgerufene Ratten-Pellagra heilt, konnte nicht bestätigt werden. Von 13 pellagrakranken Ratten starben trotz täglicher Verabreichung von 150–200 γ synthetischer Lactoflavinphosphorsäure 10 in den ersten zwei Wochen unter Verschlimmerung der Krankheit und Gewichtsabnahme. Die 3 übrigen, die bis zu 5 Wochen überlebten, nahmen ebenfalls ab und zeigten keinerlei Anzeichen von Heilung. Gleichzeitig von Kuhn u. Wendi in Heidelberg durchgeführte Versuche führten zu dem gleichen negativen Ergebnis.

Aussprache: Dalmer, Darmstadt: Stevens u. Kereslesy in den Laboratorien von Merck & Co., Rahway, N. J., haben kürzlich das wirksame Prinzip des Vitamins B₆ aus Reiskelextrakten in kristallisierter Form, u. zw. als salzsaures Salz vom Fp. 206° , isolieren können. Die bei einmaliger Verabfolgung wirksame Dosis bei dem angegebenen Test beträgt 50–100 γ . In der Firma E. Merck, Darmstadt, konnte der gleiche Stoff auch aus Hefe isoliert werden. Aus diesen Ergebnissen ergibt sich ebenfalls, daß die Lactoflavinphosphorsäure nicht mit Vitamin B₆ identisch ist. — Tschesche, Berlin, fragt nach der Existenz des Vitamins B₆, das ebenfalls mit den Vitaminen B₁, B₂ und B₃ als Wachstumsvitamin der B-Gruppe für Ratten angenommen wird. — Vortr.: Außer Vitamin B₁ und Lactoflavin gibt es für Ratten kein alkalilabiles Vitamin der B-Gruppe, also auch kein Vitamin B₆, sofern man darunter den von Reader als alkalilabil beschriebenen Faktor versteht.

²⁴) Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 289, 644 [1937].

O. Schmitz-Dumont, Bonn: „Über innere und anionische Komplexe einwertiger Schwermetalle.“

Um die Frage zu klären, ob einwertige Schwermetalle befähigt sind, normale innere Komplexsalze mit zweizähliger Zentralion zu bilden, wurde zunächst das Verhalten des Glykokolls gegenüber einwertigem Silber untersucht. Es stellte sich heraus, daß Glykokollsilber kein inneres, sondern ein Auto-Komplexsalz ist. Dafür sprechen 1. die Äquivalentleitfähigkeiten der wäßrigen Lösungen, 2. ihre elektrometrisch bestimmten Ag-Ionenkonzentrationen und 3. die potentiometrische Titration mit wäßrigem KJ. Die Titrationskurve zeigt außer dem großen Potentialsprung beim eigentlichen Äquivalenzpunkt einen ersten kleinen, aber deutlich erkennbaren Potentialsprung; dieser entspricht folgender Reaktion:



Der innerkomplexe Einbau des einwertigen Silbers in andere Komplexbildner wie Dipyrromethene gelang ebenfalls nicht. Nach allem erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß einwertige Schwermetalle überhaupt befähigt sind, einigermaßen stabile innere Komplexsalze mit zweizähliger Zentralion zu bilden.

Autokomplexsalze des Silbers vom Typus des Glykokollsilbers sind kaum bekannt. Eine Form des Silbercyanids wird als Autokomplexsalz $[Ag(CN)_2]_2Ag$ beschrieben. Nach J. Wagner²⁵) soll dieses in Pyridin das doppelte Molekulargewicht des gewöhnlichen Silbercyanids $AgCN$ besitzen. Nach W. Böttger²⁶) sollen sich die beiden Isomeren auch in den Löslichkeiten unterscheiden. Eine Nachprüfung des Molekulargewichts in Pyridin ergab für das angebliche autokomplexe Silbercyanid sogar ein kleineres, als der einfachen Formel $AgCN$ zukommt, entsprechend der elektrolytischen Dissoziation, welche das Cyanid in Pyridin erleidet. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß tatsächlich die beiden auf verschiedene Weise erhaltenen Silbercyanide identisch sind, so daß die angebliche Isomerie der Silbercyanide zu streichen ist. Mit dem Nachweis der autokomplexen Natur des Silberglykokolls ist zugleich die Existenz von komplexen Glykokollato-Silber-Ionen erwiesen. Um ihre Zusammensetzung unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zu ermitteln, wurde eine elektrometrische Methode herangezogen. Es ergab sich, daß die Komplexe stets ein Ag-Atom enthalten. Bei niederen Glykokollionenkonzentrationen sind im Komplex zwei, bei höheren drei Glykokollatogruppen gebunden. Auch die Thiosulfato-Komplexe des einwertigen Kupfers und Silbers enthalten nur ein Metallatom im Komplex, wie aus Potentialmessungen unzweideutig hervorgeht. Nach H. Brintzinger enthalten diese Komplexe zwei Cu- bzw. zwei Ag-Atome im Komplex. Dies wird aus dem nach der Dialysenmethode ermittelten Ionengewicht geschlossen. Sie stehen mit unseren Experimentalbefunden nicht in Widerspruch. Den Potentialmessungen entsprechend kommt den Silberthiosulfatokomplexen in 2 mol. Thiosulfatlösung die Formel $[Ag(S_2O_3)_3]^{3-}$ zu. Das Gewicht dieses Ions steht mit dem von H. Brintzinger gefundenen Ionengewicht in Einklang, für das er die Formel $[Ag_2(S_2O_3)_2]^{2-}$ annimmt²⁷).

Vorsitzender: W. Biltz, Hannover.

H. Kraut, Dortmund: „Die Spaltbarkeit von Tuberkelfett durch Lipasen.“

Die Auflösung von Tuberkelbazillen im Körper beginnt mit der Beseitigung ihrer Fetthülle, des sog. Tuberkelwachses. S. Bergel hat zuerst in Tierversuchen, später Maximow sowie Timofejewsky und Benewolenskaja in Gewebekulturen nachgewiesen, daß der Auflösung eine Ansammlung von weißen Blutkörperchen, insbes. von Lymphocyten, um die Tuberkelbazillen vorangeht, von denen die Tuberkelbazillen aufgenommen und verdaut werden. Hieraus entwickelte sich die besonders von Kollert und Frisch vertretene Theorie, daß der Lipasegehalt des Serums ein Maßstab für den Krankheitsverlauf bei Tuberkulose sein könne. Die Grundannahme

²⁵) Ber. Vers. dtsch. Naturforscher u. Ärzte 1902, II, 1. Hälfte, 69–70.

²⁶) Z. physik. Chem. Abt. A 46, 558 [1903].

²⁷) Vgl. Brintzinger, diese Ztschr. 49, 541 [1936]; Z. anorg. allg. Chem. 227, 107 [1936]; 281, 327 [1937].

der Spaltung der Fetthülle durch die Lipasen war aber bisher noch nicht experimentell geprüft worden. Vortr. begann mit H. Burger diese Prüfung an der nach Anderson hergestellten acetonlöslichen Fettfraktion des Tuberkelwachses, die in der Hauptsache aus Trehaloseestern der Tuberkulostearinsäure und der Phthionsäure besteht²⁹⁾.

Pferdeserum bewirkt eine allmähliche Aufspaltung, während Menschenserum meist nur in sehr geringem Umfang zur Spaltung befähigt ist. Der Umfang der Tuberkelfettspaltung durch menschliches Serum steht in gar keinem Zusammenhang mit dem Tributyrinspaltungsvermögen, also dem Gehalt an Serumlipasen. Die Grundannahme für den Zusammenhang zwischen dem Lipasetiter des Serums und dem Verlauf tuberkulöser Erkrankungen ist damit hinfällig.

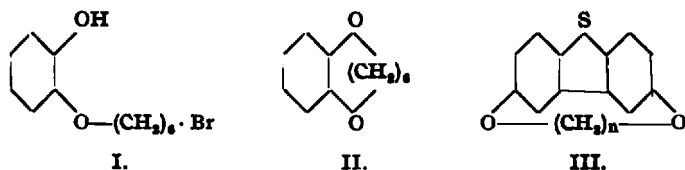
Dagegen ist Pankreaslipase zu einer normalen Aufspaltung des Tuberkelfetts befähigt, und zwar, wie es dessen Zusammensetzung als Ester eines mehrwertigen Alkohols entspricht, in viel höherem Grade als Leberlipase. Die Lipase der Leukocyten ist im Gegensatz zur Serumlipase der Pankreaslipase sehr ähnlich. Wenn man Gesamtblut mit Tuberkelfett zusammenbringt, entsteht eine sehr starke Säurebildung, die ausschließlich auf die Leukocytenfraktion des Blutes zurückgeführt werden konnte. Aber der Säurezuwachs geht bei Anwendung von nur kleinen Tuberkelfettmengen weit über die aus der Esterzahl des Tuberkelfetts zu errechnende Säurebildung hinaus. Es muß also außer der Fettspaltung noch ein zweiter nicht aufgeklärter säurebildender Prozeß beim Zusammentreffen von Tuberkelfett und Leukocyten stattfinden.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Lipasen und der Auflösung der Fetthülle von Tuberkelbazillen kann sich künftig auf die Untersuchung der Leukocytenlipase beschränken. Nur für sie ist ein Spaltungsvermögen wahrscheinlich. Zu seinem endgültigen Nachweis wird der zweite säurebildende Prozeß aufgeklärt oder von der Fettspaltung abgetrennt werden müssen.

A. Lüttringhaus, Berlin-Dahlem: „Vielgliedrige Heterocyclen.“

Das früher²⁹⁾ angegebene Verfahren zur Darstellung cyclischer Äther aromatischer Dioxyverbindungen, mit dessen Hilfe die *m*- und *p*-Stellung am Benzol, sowie die 1,5- und 2,6-Stellung am Naphthalin durch intramolekularen Ringschluß überbrückt werden konnte, wurde näher untersucht und auf weitere stereochemische Probleme ausgedehnt.

1. Der Einfluß des Lösungsmittels wurde am Beispiel der Darstellung des Brenzcatechinhexamethylenäthers (II) aus I studiert. Während bei allen früher untersuchten homologen Reihen in der Gegend des 10gliedrigen Ringes ein außerordentlich ausgeprägtes Bildungsminimum existiert, erfolgt der intramolekulare Ringschluß I → II bereits im relativ konzentrierten System. In 1/100 molarer Lösung bei 78° ergab die Kaliumverbindung von I in Wasser 54%, in Alkohol 38%, in Benzol 10% Ausbeute (A) an II. Der Quotient $\frac{A}{100-A}$ (Ziegler'sche „Kennzahl“) unterscheidet sich also für Wasser und Benzol um eine Zehnerpotenz. Hier zeigt sich sehr deutlich der schon von Salomon³⁰⁾ bei der Untersuchung der Kinetik der Cyclisation von ω -Bromalkylaminen zu Iminen beobachtete spezifische Einfluß des Lösungsmittels auf die Gestalt gelöster Ketten; im oberflächenaktiven Lösungsmittel ist die gestreckte, im „fremden“ Lösungsmittel die zusammengeknäuelte, für den Ringschluß geeignetere Form begünstigt. — 2. Angesichts der stark differierenden, aus Dipolmomentmessungen stammenden Angaben über Valenzwinkel in organischen Verbindungen erschien es angebracht, dieses Problem auf synthetischem



²⁹⁾ Vgl. hierzu Wagner-Jauregg, „Über die chemischen Grundlagen einer experimentellen Therapie der Lepra und der Tuberkulose mit lipoiden Substanzen“, diese Ztschr. 51, 18 [1938].

³⁰⁾ Lüttringhaus u. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 528, 155 [1937].

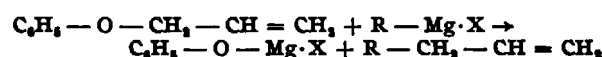
³¹⁾ Salomon, Helv. chim. Acta 10, 743 [1936].

Wege an passenden Systemen zu erfassen. Mittels der beschriebenen Cyclisationsmethode (analog I → II) gelang die Überbrückung der *p*, *p'*-Stellung im Dioxydiphenylmethan, Dioxydiphenylsulfid und Dioxydiphenyloxyd zu Ringssystemen des Typus III, die für Winkelstudien besonders geeignet erscheinen, da die betrachteten Zentralatome von starren Gruppen eingeschlossen sind. Die experimentelle Ermittlung der für den erfolgreichen intramolekularen Ringschluß erforderlichen Mindestbrückenlänge ergab eine zunehmende Spreizung des Valenzwinkels in der Reihenfolge $\text{CH}_2 < \text{S} < \text{O}$. Besonders der Sauerstoffwinkel erscheint infolge der Phenylsubstitution stark gespreizt. Dieser Effekt entspricht dem theoretischen Postulat von Stuart, daß die Valenzablenkung um so größer wird, je kleiner der Atomabstand und je größer der Substituent ist. Allerdings sollte dann der Winkel am S-Atom entgegen dem experimentellen Befund spitzer als am C-Atom sein; es ist darum zu diskutieren, ob über den Einfluß von Atomabstand und Substituentenvolumen hinaus die Anwesenheit der beiden Wasserstoffatome in dem Elektronensystem der Methylengruppe einen stabilisierenden Einfluß auf den Tetraederwinkel ausübt, der bei den wasserstofffreien Atomen O und S wegfällt. Absolute Angaben über die verglichenen Valenzwinkel sollen Elektronenbeugungsversuche erbringen.

Aussprache: Thießen, Berlin-Dahlem: Die nach den Versuchen des Vortr. zu erwartende „Verknäuelung“ von Seifenmolekülen in Wasser gilt nur für Einzelmoleküle, die von anderen gleichartigen weit entfernt sind. Zusammentreffen zweier oder mehrerer Seifenmoleküle in geringen Abständen muß jedoch zur Streckung der Ketten führen; damit wird ihr Zusammentreten zum Raumgitter ermöglicht, in dem die Moleküle gestreckt nebeneinanderliegen.

A. Lüttringhaus, Berlin-Dahlem: „Spaltung von Phenolallyläthern.“

Es wurde gefunden, daß Phenolallyläther (I) durch Grignard-Verbindungen unter sehr milden Bedingungen — in siedendem Äthyläther — gespalten werden gemäß der Reaktion



Die leichte Spaltbarkeit — gesättigte Phenoläther werden bekanntlich erst bei sehr hohen Temperaturen gespalten — entspricht der gemäß der Doppelbindungsregel von O. Schmidt von zwei Seiten aufgelockerten Ätherbindung, die sich bekanntlich auch in der von Claisen gefundenen thermischen Umlagerung von I zu *o*-Allylphenol zeigt. Phenolbenzyläther zeigte sich beständiger als I: Er wurde durch 18ständiges Erhitzen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf 80° nur zu 2% gespalten, während die Spaltung von I nach 3ständigem Erhitzen auf 55° 85% betrug. Der Allylrest vereinigt sich mit dem Radikal der Grignard-Verbindung zu Kohlenwasserstoffen mit endständiger Doppelbindung, wie sie auch durch Umsatz von Grignard-Verbindungen mit Allylhalogeniden entstehen; nur verläuft der Umsatz mit den Allyläthern milder und leichter kontrollierbar und erscheint deshalb für die Synthese geeigneter. So lieferte z. B. I mit $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$ *n*-Hepten-(1), mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ Allylbenzol. Analog I werden Diallyläther von Dioxybenzolen gespalten. Guajakolallyläther liefert Guajakol zurück; die Methoxylgruppe bleibt also intakt. Auch Äther mit variierter Allylkomponente werden gespalten, z. B. 1,4-Diphenoxybuten-(2); hier ergibt sich die Möglichkeit, auch Kohlenwasserstoffe mit mittelständiger Doppelbindung zu synthetisieren.

K. F. Jahr, Greifswald: „Über Permolylsäuren und Perwolframsäuren.“

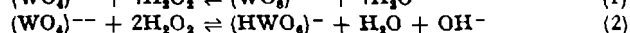
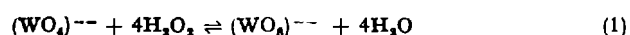
Im Gegensatz zu der bisher vorwiegend präparativen und analytischen Methodik zur Erforschung der Perverbindungen der Metallsäuren wurden die primären Vorgänge untersucht, die sich in wässriger Lösung abspielen, bevor es zur Ausscheidung kristallisierter Verbindungen kommt. Es sollte ermittelt werden, welche chemischen Individuen in wasserstoffperoxydhaltigen Lösungen von Metallsäuren und metallsauren Alkalisalzen existenzfähig sind, welche genetischen Beziehungen zwischen diesen Verbindungen bestehen und welche Umwandlungen in den Lösungen stattfinden. Zur Untersuchung besonders geeignet erschienen die Perwolframsäuren und Permolylsäuren, weil der Zustand wasserstoffperoxyd-

freier Wolframat- und Molybdatlösungen durch die Arbeiten von G. Jander u. Mitarb. bereits ausreichend bekannt ist.

Aus wasserstoffperoxyreichen Wolframat- bzw. Molybdatlösungen kristallisieren im schwach alkalischen und neutralen Gebiet die 4-Per-Mono-Wolframate (-Molybdate), z. B. $K_2[WO_4] \cdot aq$ (gelb) bzw. $K_2[MoO_4] \cdot aq$ (rotbraun). Aus allen sauren Lösungen dagegen erhält man die 2-Per-Mono-Wolframate (-Molybdate), z. B. $K[HWO_4] \cdot aq$ (farblos) bzw. $K[HMoO_4] \cdot aq$ (gelb). Beide Verbindungen sind, wie Dialyseversuche gezeigt haben, in wäßriger Lösung monomolekular verteilt. In den 2-Per-Mono-Wolframat- (-Molybdat-) sind die beiden Hydroxylgruppen der Monowolframsäure durch Perhydroxygruppen ersetzt, von denen jedoch nur eine salzbildend wirkt. Die 2-Per-Mono-Wolframsäure (-Molybdänsäure) hat daher auch die an die Gegenwart der Hydroxylgruppen geknüpfte Kondensationsfähigkeit zu Polyanionen verloren.

Es wurde beobachtet, daß Monowolframatlösungen durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd alkalisch, Hexawolframatlösungen dagegen sauer werden. Die systematische Untersuchung dieser Erscheinung führte zu folgendem Ergebnis:

a) Monowolframat- (Molybdat-) Ionen reagieren, je nach dem Überschuß an Wasserstoffperoxyd, entweder mehr nach Gl. (1) oder Gl. (2):



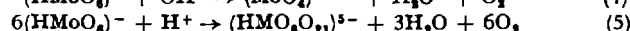
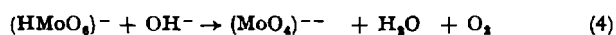
Alle Erscheinungen, die an wasserstoffperoxydhaltigen Mono-Wolframat- (Molybdat-) Lösungen beobachtet werden, stehen in bestem Einklang mit diesen Formulierungen. Insbes. wurde festgestellt, daß durch Zugabe von Säure Reaktion (2), durch Zugabe von Lauge Reaktion (1) begünstigt wird.

b) Hexa-Wolframat- (Molybdat-) Ionen werden durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd zu den Ionen der 2-Per-Mono-Wolframsäure (-Molybdänsäure) aufgespalten:



Auch diese Formulierung erklärt alle Beobachtungen an Hexa-Wolframat- (Molybdat-) Lösungen, die mit Wasserstoffperoxyd versetzt wurden.

Die spontane Zersetzung der Per-Molybdänsäuren (Wolframsäuren) in wäßriger Lösung führt zur Rückbildung der ursprünglichen Ionen unter Entwicklung von Sauerstoff und damit zur Wiedereinstellung der ursprünglichen $[H^+]$:



Es ist jedoch sehr charakteristisch, daß Vorgang (5) nur sehr langsam vollständig zu Ende verläuft und über mehrere an aktivem Sauerstoff arme Per-Poly-Molybdänsäuren (orangerot) bzw. Per-Poly-Wolframsäuren (gelb) führt. Diese Verbindungen konnten bisher noch nicht im einzelnen ermittelt und formuliert werden, doch wird an ihrer Untersuchung gearbeitet.

Die Gültigkeit der Formulierungen (1) bis (5) konnte durch eine große Zahl von Messungsreihen bewiesen werden.

Die Feststellung der Perwolframat- und Permolybdat- Ionen, die in wäßriger Lösung auftreten können, ist für das Verständnis einer Reihe von Vorgängen, die als klassische Beispiele für die homogene Katalyse in Lösungen gelten, von großer Bedeutung. Hierzu gehören u. a. die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds selbst sowie die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer und die des Thiosulfations in essigsaurer Lösung. Alle diese Vorgänge werden durch Molybdat- oder Wolframatkationen katalytisch beschleunigt bzw. abgelenkt (Brode, Abel).

Aussprache: Die Frage von Wibaut, Amsterdam, ob Beobachtungen über die oxydierende Wirkung der Molybdänpersäure oder Wolframpersäure auf Aethylenbindungen vorliegen, verneint Vortr. — Rienäcker, Göttingen, fragt, ob die Oxydationspotentiale der Permolybdate und Perwolframate gemessen sind; die Verbindungen stellen offenbar auch präparativ ausgezeichnet verwertbare Oxydationsmittel dar. — Vortr. antwortet, daß die Oxydationspotentiale noch nicht gemessen worden sind, daß aber die hohe Oxydationskraft dieser Verbindungen tatsächlich ihre präparative Verwendung nahelegt.

Vorsitzender: J. Eggert, Berlin.

M. v. Stackelberg u. H. J. Antweiler, Bonn: „Zur Deutung der an Quecksilberkathoden auftretenden Strömungen.“

Bei der elektrolytischen Reduktion eines leicht reduzierbaren Stoffes (z. B.: Cu^{++} , Hg^+ , MnO_4^- , Chinon) in wäßriger Lösung in Gegenwart eines überschüssigen schwer reduzierbaren Zusatzelektrolyten (z. B. KCl , HCl) an einer Quecksilberkathode treten wirbelartige Strömungen auf²¹⁾, die durch eine tangential an der Kathodenoberfläche wirkende Kraft verursacht werden. Diese Kraft kommt durch die Einwirkung einer tangentialen Potentialdifferenz auf die lösungsseitigen Ladungen der Doppelschicht an der Kathode zustande. Die Potentialdifferenz entsteht durch eine stärkere Anreicherung der Kationen des Zusatzelektrolyten an den Stellen der Kathodenoberfläche, an denen die elektrische Stromliniendichte größer ist. Die Stromliniendichte ist besonders groß in der Nähe der Anode und besonders klein im „toten Winkel“, den der Elektrolyt zwischen Glaswand und Kathodenmeniskus bildet. Sind daher die lösungsseitigen Ladungen (die adsorbierten Ionen) am Hg negativ (d. h. ist das Kathodenpotential positiver als das elektrocipillare Nullpotential), so werden sie von der Anode angezogen und von der Glaswand abgestoßen; im anderen Falle umgekehrt. Hierdurch werden Lösung und Quecksilber in Bewegung versetzt.

Die an der Kathodenoberfläche angereicherten Kationen des Zusatzelektrolyten erschweren den Zutritt des leicht reduzierbaren Stoffes, wodurch das Kathodenpotential negativer wird, was wiederum die Anreicherung der unedlen Kationen begünstigt. Daher schlägt bei einer bestimmten Stromdichte das Kathodenpotential von relativ positiven Werten auf den stark negativen Wert des Abscheidungs potentials des unedlen Kations um, wobei die Wirbel ihre Richtung wechseln.

Die Maxima polarographischer Kurven kommen nach Antweiler²²⁾ durch Wirbelströmungen an der Tropfkathode zustande. Es liegt nahe, die Entstehung der Strömungen auch hier analog den obigen Ausführungen zu deuten. Hierbei wäre der „tote Winkel“ zwischen dem Quecksilbertropfen und der Glascapillare für das Zustandekommen der tangentialen Potentialdifferenz verantwortlich zu machen.

A. Winkel, Berlin-Dahlem: *Die quantitative polarographische Analyse, ihre Voraussetzungen und Anwendungsmöglichkeiten*²³⁾.

Die polarographische Methode ist für die quantitative Analyse reduzierbarer organischer Verbindungen mit Erfolg anwendbar. Viele Carbonyl-, Azo-, Nitroverbindungen und andere Stoffe, die Mehrfachbindungen enthalten, vermag man noch in sehr geringen Konzentrationen zu bestimmen.

Die Höhe des an einer Quecksilbertropfenelektrode auftretenden „Diffusionsstromes“ ist unter bestimmten Bedingungen der Konzentration des reduzierbaren Stoffes proportional. Diese Voraussetzungen wurden untersucht:

1. Da die Stufenhöhe, die dem „Diffusionsstrom“ entspricht, einen großen Temperaturkoeffizienten (2,0–3,5%/1° Temperaturdifferenz) besitzt, müssen alle Messungen bei konstant gehaltener Temperatur durchgeführt werden.

2. Die Oberfläche des Quecksilbertropfens muß unter gleichen Bedingungen genau konstant sein. Das wird dadurch erreicht, daß unregelmäßiges Tropfen durch eine stoßfreie Aufstellung der Elektrode verhindert wird. Die für die Analysen benutzten Ausflußcapillaren müssen ferner einen weitgehend konstanten Durchmesser haben.

3. Aber auch beim Eintreffen aller dieser Voraussetzungen ist die Stufenhöhe nicht proportional der Konzentration.

Das wurde am Beispiel der Maleinsäure gezeigt, die besonders bei niederen Konzentrationen eine stark gekrümmte Kurve für diese Abhängigkeit aufweist. Es wird nachgewiesen, daß dieses Verhalten auf der Absorption des Reduktions-

²¹⁾ W. Seidel, diese Ztschr. 48, 463 [1935]. M. v. Stackelberg, ebenda 50, 418 [1937].

²²⁾ H. J. Antweiler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 596 [1937]; s. a. diese Ztschr. 50, 494 [1937].

²³⁾ Vgl. Winkel u. Proke, „Anwendungsmöglichkeiten d. polarograph. Methode im Laboratorium“, diese Ztschr. 50, 18 [1937]; s. a. Siebert, Neuere Untersuchungen über die polarograph. Maxima, ebenda 51, 40 [1938].

produktes, der Bernsteinsäure, beruht, welche die wahre, zur Reduktion verfügbare Oberfläche des Quecksilbertropfens verkleinert. Durch Zugabe eines großen Überschusses an Bernsteinsäure wird eine exakte geradlinige Abhängigkeit bis zu den kleinsten Mengen von Maleinsäure herab erreicht. Den gleichen Einfluß vermögen andere an der Oberfläche adsorbierbare Stoffe auszuüben.

Bei Einhaltung aller dieser Bedingungen ist die Analyse höchstens mit einem Fehler von $\pm 0,8\%$ behaftet.

Aussprache: v. Stackelberg, Bonn: Der Temperaturkoeffizient der Wellenhöhe sollte theoretisch nicht gleich dem der Beweglichkeit sein, sondern die Hälfte davon betragen. Wir haben auch experimentell dementsprechende Werte gefunden. (Die Viscositätsänderung des Quecksilbers ist auch zu berücksichtigen.)

E. Jenckel, Berlin-Dahlem: „Der Zustand der spröden Gläser und der Kunstharze“³⁴⁾.

Das Einfrieren der hochviscosen Schmelzen zum Glas beobachtet man nicht nur an niedermolekularen Stoffen, sondern auch an hochmolekularen, z. B. Polystyrol (Überreiter) und Glyptal in der A- und B-Stufe (Woltmann).

Entsprechende Beobachtungen lassen sich an der Viscosität machen, auch hier verläuft die logarithmische Viscosität auf einer Geraden ohne Knick, der dem Transformationspunkt entspräche, wenn man hinreichend lange wartet. Bei Selen- und Silicatgläsern (Schwittmann) beträgt die Viscosität bei der Einfriertemperatur, ermittelt unter der üblichen Abkühlungsgeschwindigkeit, etwa $6 \cdot 10^{12}$ abs. Einheiten. Bei Gläsern mit langen Ketten, z. B. Polystyrol (Überreiter), beträgt sie nur noch $2 \cdot 10^{11}$ abs. Einheiten.

Nicht nur die Volumenänderung, sondern auch die Gestaltsänderung unterliegt einer zeitlichen Nachwirkung, sowohl bei niedermolekularem Selen als auch beim hochmolekularen Polystyrol.

Eine Nachwirkung anderer Art beobachtet man an der Wasserdurchlässigkeit von Polystyrolfolien. Nach dem Erhitzen auf 45° zeigen diese bei 25° eine geringe Wasserdurchlässigkeit, die erst allmählich auf den normalen Wert ansteigt (Woltmann).

Der Übergang der hochviscosen Schmelze zum Glas ist gekennzeichnet durch die mit sinkender Temperatur immer langsamere verlaufende Änderung der gegenseitigen Lage der Moleküle oder Atome. Das führt zur Beobachtung der Einfriertemperatur und ausgeprägter Nachwirkungserscheinungen in deren Nähe. Mit dem Einfrieren ist, wie es scheint, nur bei niedermolekularen Gläsern ein Sprödewerden verbunden, wie umgekehrt hochmolekulare Gläser oft hochelastisch sind.

Aussprache: Tammann, Göttingen: Bei unseren Arbeiten über den Übergang vom Glaszustand zu dem festen Zustand haben wir auf Nachwirkungen nicht geachtet, da es zuerst darauf ankam, die Erscheinungen in den Hauptzügen festzulegen. Übrigens brauchen die Nachwirkungen bei Temperaturen tief unter dem Transformationsintervall Zeiten, welche man zu unseren Arbeiten nicht aufwenden kann. — Thießen, Berlin-Dahlem: Die molekularen Vorgänge bei Temperaturschwankungen von Gläsern lassen sich grundsätzlich verfolgen durch Vermessung des Intensitätsverlaufes des „amorphen Ringes“ von Röntgendiagrammen. Die experimentelle Voraussetzung dafür sind objektive Intensitätsmessungen. Derartige Versuche sind vorgesehen. — Krings, Bitterfeld: Es wäre zu erwägen, ob man nicht für das Wesen des Transformationsintervalls eine genauere kennzeichnende Definition als „Einfriertemperatur“ finden und einführen kann, da gerade die schönen Ergebnisse des Vortr. zeigen, daß eben nicht alles unterhalb des Transformationsintervalls einfriert, sondern langsam verlaufende spontane Nachwirkungen noch bemerkbar bleiben. — Vortr.: Die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung nimmt sehr stark mit der Temperatur ab, so daß das Einfrieren in den experimentell zur Verfügung stehenden Zeiten nicht zu vermeiden ist. — Jacobi, Ludwigshafen: Der „Einfrierpunkt“ hat für die technischen Eigenschaften von organischen Gläsern große praktische Bedeutung. Läßt man z. B. dem Polyvinylchlorid bei der Verformung nicht genügend Zeit bei genügend hoher Verarbeitungstemperatur, so treten später Schrumpfungen auf. Außerdem zeigen solche Formstücke eine erhöhte Sprödigkeit bei tiefer Temperatur. Wichtig ist, daß die für die innere Entspannung erforderliche Mindesttemperatur durch Weichmacherzusatz kaum herabgesetzt wird. — Zur Weichmachernachwirkung verweist Vortr. auf den Vortrag von Überreiter.

³⁴⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 50, 372, 614 [1937].

K. Überreiter, Berlin-Dahlem: *Über Polystyrole verschiedener Kettenlänge.*

Alle Polystyrole sind Gläser, sie erweichen ohne Auftreten einer neuen Phase; auf der Volumentemperaturkurve ist der für Gläser charakteristische Knickpunkt zu sehen, und es fehlen bei ihnen Kristallröntgen-Interferenzen. Durch Polymerisation bei verschiedensten Temperaturen kann die Kettenlänge der Polystyrole stark verändert werden. Es wurden Stoffe vom Molekulargewicht 6000–500 000 hergestellt und ihr Volumen bei verschiedenen Temperaturen (Abkühlungskurven) gemessen, desgleichen wurde ihr Fließvermögen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es ergab sich folgendes:

1. Alle Polystyrole, auch die höchstmolekularen, sind Gläser. Ihre Einfriertemperatur (Transformationspunkt) steigt mit zunehmender Kettenlänge zu höheren Temperaturen. Niedermolekulare Polystyrole frieren bei $\log F = -3,2$ ein wie die Silicatgläser, die hochmolekularen jedoch bei einem Fließvermögen $\log F = -1,5$.

2. Mischt man Polystyrole verschiedener Molekulargewichte, so zeigen sie ein bedeutend in die Länge gestrecktes Einfriergebiet. (Transformationsintervall).

3. Sehr kleine Moleküle (Paraffinöl) zwischen langkettigen setzen deren Einfriertemperatur herab, das Einfrieren erfolgt wieder bei $\log F = -3,2$, außerdem wird der Knickpunkt auf der Volumenkurve mit steigendem Gehalt an sehr kleinen Molekülen zum Verschwinden gebracht.

4. Die elastische Verformung läßt sich in einen momentanen und einen zeitlich temperaturabhängigen Anteil zerlegen. Dieser verläuft exponentiell mit der Temperatur. Die elastische Verformung ist völlig analog der Volumenänderung eines Glases mit der Temperatur. Der Elastizitätsmodul nimmt mit steigender Temperatur ab.

C. Stüber, Berlin-Dahlem: *„Umwandlungen organischer Verbindungen im festen Zustand (am Beispiel langkettiger Körper).“*

Seit einiger Zeit sind besonders von P. A. Thießen u. Mitarb.³⁵⁾ langkettige kristallisierte Fettsäuren und deren Salze als günstige Modellbeispiele zu Untersuchungen über den festen Zustand organischer Stoffe herangezogen worden. Hierbei wurden einige neuartige Erscheinungen aufgefunden, wie die sog. Genotypie bei den Seifen; ferner ließ sich der Umwandlungsmechanismus zwischen kristallographisch verschiedenen Formen kristallisierter Salze aufklären.

Schon länger war bekannt, daß die langkettigen Fettsäuren polymorph sind³⁶⁾. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob die Umwandlungen bei diesen Körpern nach einem ähnlich oder aber anders gearteten Mechanismus verlaufen wie bei den entsprechenden Alkalisalzen den Seifen.

Zunächst mußte dazu der Ablauf der Umwandlungen selbst noch in wesentlichen Einzelheiten aufgeklärt werden. Dies geschah vorerst an der Stearinsäure. Diese liegt in zwei Formen vor, die sich kristallisiert in der optischen Doppelbrechung unterscheiden. Beim Erhitzen wandelt sich eine bei tieferer Temperatur existenzfähige instabile Form — bei normalem Druck irreversibel — in eine stabile Modifikation um. Dieser Prozeß ist im polarisierten Licht leicht zu verfolgen. Der Einsatz der Umwandlung wird bei $45\text{--}46^\circ$, bei sehr langsamem Erhitzen mitunter schon bei 43° beobachtet. Die Umwandlung erstreckt sich über ein größeres Temperaturgebiet und geht nach vielstündigem Tempern erst um 51° zu Ende. Den reinen Farbänderungen überlagert sich oft ein Zerfall der Einkristalle in ein Kristallitengefüge.

Die Umwandlung zeigt sich auch im Verhalten der Dielektrizitätskonstante der Stearinsäure. Die Kapazität eines definierten Probekörpers erleidet in dem fraglichen Temperaturgebiet einen starken Abfall. Dieser Kapazitätssprung verläuft parallel zu einem Unterschied in den Dichten der beiden Modifikationen. Bei 46° erreicht die Umwandlung innerhalb von etwa 20 h ihren Abschluß. Unterhalb 41° wurde keine Umwandlung mehr beobachtet; die umwandelbare Modifikation kann daher nicht total instabil sein. Hierfür spricht

³⁵⁾ P. A. Thießen u. E. Ehrlich, Z. physik. Chem. Abt. A 165, 453 [1933]; P. A. Thießen u. J. Stauff, ebenda Abt. A. 176, 397 [1936].

³⁶⁾ F. Dupré la Tour, „Le polymorphisme des acides gras“ in Actualités Scientifiques et Industrielles (Paris, Hermann 1936).

ferner die Tatsache, daß die stabile Modifikation aus einer Lösung, aus der die instabile kristallisiert, durch Impfen mit der umgewandelten Form nicht zu erhalten ist. Der Umwandlungsbereich wird bei den dielektrischen Versuchen auf das Gebiet zwischen 43 und 46° eingengt. Bei 43° gelingt es wenigstens z. T., die Umwandlung zu erzwingen.

Für die Deutung des Umwandlungsbereiches bestehen folgende Möglichkeiten:

a) Die Umwandlung erfolgt analog der Kristallisation aus Lösungen oder Schmelzen derart, daß „Umwandlungskeime“ spontan entstehen und anwachsen. Die spontane Bildung von Umwandlungszentren und deren Wachstumsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, um die der Umwandlungspunkt überschritten wird, müßten dabei die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmen. b) Die Umwandlung der bekannten instabilen Stearinsäure in die stabile Modifikation geht über eine oder mehrere weitere instabile Zwischenformen; hierdurch würde sich eine Temperaturspanne ergeben³⁷⁾. c) Unterhalb 40° bestehen zwei oder mehr instabile Modifikationen, die sich bei verschiedenen Temperaturen in die stabile Form umwandeln³⁸⁾. Auch in diesem Fall wäre die Existenz eines Umwandlungsgebietes verständlich.

Eine sichere Entscheidung über das Zutreffen einer dieser Erklärungen — oder ihr Zusammenwirken — für das bei der Stearinsäure beobachtete Umwandlungsgebiet zwischen instabilen und stabilen Modifikationen wird durch bereits aufgenommene weitere Röntgenuntersuchungen und dielektrische sowie thermochemische Messungen angestrebt³⁹⁾.

Aussprache: Thießen, Berlin-Dahlem: Nach persönlicher Mitteilung von A. Eucken ergeben sich bei der Untersuchung der spezifischen Wärmen an einfachen Körpern wie Methan u. a. bei niederen Temperaturen ähnliche Umwandlungserscheinungen wie bei den hier erörterten langkettigen organischen Verbindungen.

SONNTAG, DEN 27. FEBRUAR

Vorsitzender: W. A. Roth, Braunschweig.

W. Wittstadt, Berlin-Dahlem: „Polarisations- und röntgenographische Untersuchungen der Kautschukdehnung.“

Trotz stetiger Verbesserung der technischen Kautschukprodukte ist das Wesen des Grundkörpers noch wenig geklärt. Dies gilt auch für die Erscheinungen, die bei der Dehnung im Kautschuk vor sich gehen und sich dabei in der Doppelbrechung, im Röntgendiagramm, in der Dichte, dem Wärmeaufkommen u. a. äußern. Während früher meist eine Methode auf verschiedene Kautschukpräparate angewandt wurde, sollte einmal ein und dasselbe Material mit verschiedenen Methoden gleichzeitig untersucht werden. Die gleichzeitige Anwendung weiterer Verfahren ergibt neben einer Vertiefung der experimentellen Erfahrung noch wechselseitige Kontrollmöglichkeiten.

So ergänzen sich in äußerst vorteilhafter Weise z. B. die Messungen der Doppelbrechung und das Röntgendiagramm. Während die Doppelbrechung erlaubt, kontinuierlich die Anisotropie bei der Kautschukdehnung zu verfolgen, liefert das Röntgendiagramm direkte Aussagen über den Betrag, der auf eine gittermäßige Ordnung zurückzuführen ist. Beobachtungen im polarisierten Licht werden bestätigt durch Röntgenuntersuchungen, Erscheinungen im Röntgendiagramm können im Vorstadium und Ablauf gemessen werden im polarisierten Licht. Dabei ergab sich, daß im Kautschuk die Einordnung der Moleküle in ein Raumgitter nicht mit Abschluß der Dehnung vollendet ist, sondern noch sehr lange Zeit anhält. Die Menge der aus der Schmelze kristallisierten Phase nimmt zu mit dem Grad der Vorspannung und sinkt mit der Höhe der Temperatur. Der Verlauf dieses Zeiteffektes begründete die Auffassung, daß der kristalline Anteil in einem Gleichgewicht mit der Schmelze steht, dessen Lage durch Vorspannung und Temperatur bestimmt wird. Diese Vor-

stellung steht in Analogie zur Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes, wie sie beim Kautschuk auch tatsächlich beobachtet werden konnte.

Erhitzungskurven des gedehnten kristallisierten Kautschuks ergaben keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall. Eine Erklärung dafür gibt aber die Annahme von Mischkristallen, die durch verschieden hohe Polymerisationsgrade bedingt werden. Zusammenfassend läßt sich der Kautschuk darstellen als ein Mehrstoffsystem, in dem Kristalle und Schmelze in Gleichgewichten stehen, deren Lage bestimmt wird durch Vorspannung (Druck) und Temperatur. Eine besondere Beachtung erfordert der Zeitfaktor, denn seine Vernachlässigung kann bei diesen Systemen zu völlig falschen Befunden führen.

Dr. J. Stauff, Berlin-Dahlem: „Hydrolyse der fettsauren Salze. Ein Beitrag zur Kenntnis organischer Micell-Kolloide.“

Bei den Seifen und seifenartigen Kolloiden ist für die Kennzeichnung ihres jeweiligen Lösungszustandes das Gleichgewicht zwischen molekular-gelöstem und kolloid-gelöstem Anteil maßgebend. Erfahrungen an alkylschwefelsauren Salzen deuteten auf eine kritische Konzentration hin, bei welcher die Bildung von größeren Aggregaten ganz plötzlich einsetzt. Mit entsprechenden Verhältnissen ist auch bei den fettsauren Salzen zu rechnen, bei denen die kritischen Konzentrationen sehr gering sind. Da sie dabei stark hydrolysiert sind, sollte eine Untersuchung der Hydrolyse nähere Aufschlüsse über das Verhalten dieser Stoffe bringen. Zu diesem Zweck wurde von Lösungen verschiedener fettsaurer Salze eine Bestimmung der OH'-Aktivität mit der Wasserstoffelektrode über ein Temperaturgebiet von 25—90° und ein weites Konzentrationsgebiet unternommen.

Es zeigte sich, daß zunächst bei allen Temperaturen die OH'-Konzentration mit der Gesamtkonzentration sehr stark anstieg, dann aber von einer für jeden Stoff charakteristischen Konzentration c_m ab nicht meßbar verändert wurde. Weiterhin wurde eine ebenfalls für jedes Salz charakteristische Temperatur T_m beobachtet, bei welcher sich der Temperaturkoeffizient der OH'-Aktivität diskontinuierlich änderte. Unterhalb T_m — bei konstanter Temperatur — erklärt sich das Konstantwerden der OH'-Aktivität bei einer bestimmten Konzentration mit dem Erreichen der Sättigungskonzentration des Salzes. Diese nimmt langsam mit steigender Temperatur zu. Während aber oberhalb T_m die Gesamtlöslichkeit mit steigender Temperatur sehr schnell enorm große Werte annimmt, ist eine Abhängigkeit der kritischen Konzentration von der Temperatur oberhalb dieses Punktes nicht mehr festzustellen.

Die OH'-Aktivität ist eine eindeutige Funktion der für die Hydrolyse verantwortlichen Fettsäure-Ionen; es kann von der OH'-Aktivität auf die Konzentration der Fettsäure-Ionen geschlossen werden. Das würde demnach bedeuten, daß sich oberhalb c_m die Konzentration der Fettsäure-Ionen nicht mehr meßbar verändert.

Die gleichen Verhältnisse für die Konzentration des molekular-dispersen Anteils wurden bei der Ultrafiltration von Salzen der Alkylschwefelsäureester und Alkylsulfonsäuren gefunden.

Auf das Gleichgewicht „molekulardisperser Anteil \rightleftharpoons kolloiddisperser Anteil“ angewandt, vermag das Massenwirkungsgesetz das Auftreten der kritischen Konzentration sowie der Temperatur T_m qualitativ zu erklären. Da aber eine quantitative Anwendung wegen der Unkenntnis verschiedener Faktoren nicht möglich ist, kann über die Art des Gleichgewichtes zurzeit nichts Bündiges ausgesagt werden.

Die kritische Konzentration zeigt eine starke Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl bzw. der Länge des Seifenmoleküls, u. zw. nimmt für die Seifen wie auch für die alkylschwefelsauren Salze die kritische Konzentration gleichartig mit zunehmender Kohlenstoffzahl ab.

P. Westphal, Berlin-Dahlem: „Über ein Verfahren zur verformungsfreien Zerteilung von Metalleinkristallen.“

Um eine verformungsfreie Zerteilung von Metalleinkristallen zu erzielen, wie sie bei einer mechanischen Zerteilung durch Sägen nicht zu erreichen ist, wurde ein Verfahren entwickelt, bei welchem der Schnitt durch den Kristall mit Hilfe eines Ätzmittels erfolgt. Dieses wird mit Hilfe eines

³⁷⁾ Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. A. Erscheint demnächst.

³⁸⁾ F. Dupré la Tour, J. Physique Radium, VII, 8, 125 [1937].

³⁹⁾ Eine ausführliche Beschreibung der hier mitgeteilten Ergebnisse erfolgt in der Z. physik. Chem.

auf zwei Rollen befestigten Gummiringes durch langsame Umdrehung aus einem als Vorratsbehälter dienenden Gefäß an die Schnittfläche geführt. Die Apparatur wurde benutzt, um aus einem rechteckigen Stab (Querschnitt 10×4 mm) aus Aluminium (99,97–99,99%) mit größeren, durch Temperung und mechanische Bearbeitung gewonnenen Einkristallen die Einkristalle zu isolieren. Als Ätzmittel wurde etwa 37%ige Salzsäure von Zimmertemperatur verwendet. Die Zerteilung dauert etwa 1–2 h. Die durch Sägen gewonnene Schnittfläche zeigt ein ausgesprochenes *Debye-Scherrer*-Diagramm, während die auf chemischem Wege hergestellte Schnittfläche ein charakteristisches *Laue*-Diagramm ergibt, wie durch zwei unter gleichen Bedingungen aufgenommene Rückstrahltaufnahmen ermittelt wurde.

D. Beischer, Berlin-Dahlem: „Entstehung und Wachstum von Schwebstoffen in Gasen.“⁴⁰⁾

Es wird bei einer Reihe von verschiedenen hergestellten Aerosolsystemen aus den Röntgen- und Elektroneninterferenzen, ferner aus Bildern, die mit dem Elektronenmikroskop aufgenommen wurden, die Größe der Primärkristallite in den Aerosolteilchen bestimmt. In manchen Fällen (Eisen, Nickel) spielen diese Primärkristallite eine wesentliche Rolle bei der Entstehung und dem Wachstum der Aerosolteilchen.

Vorsitzender: A. Benrath, Aachen.

G. Graue u. N. Riehl, Berlin-Dahlem: „Untersuchungen über die Porenweite und über das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe“⁴¹⁾. (Vorgetragen von G. Graue.)

Aussprache: Hermans, Ginneken, hat Cellulosefasern in den Händen gehabt, die nach 3stünd. Trocknen bei 105° 35 Gew.-% Äther enthielten. — Zwei weitere Fragen beantwortet Vortr. folgendermaßen: Die Übereinstimmung zwischen röntgenographisch ermitteltem spezifischem Gewicht und dem in Xylol ermittelten ist genügend genau. Die in der Literatur angegebenen Werte schwanken, da es sich meist um natürliche Zinksulfide handelt, die nicht absolut rein sind. Die Diffusionsfähigkeit von Gasen durch Poren atomarer Abmessungen hängt selbstverständlich stark von der Größe der Moleküle ab. Es zeigt sich bei den Versuchen, daß man unterscheiden muß zwischen einem schnell verlaufenden Diffusionsvorgang und einem sehr langsam verlaufenden. Versuchstechnisch würden sich beide nebeneinander bestimmen lassen durch Anwendung radioaktiver Edelgase mit kurzer und langer Halbwertszeit. — Wibaut: Wäre es grundsätzlich möglich, die Methode anzuwenden auf die Untersuchung der Hydrierungskatalysatoren? Nach *Otto Schmidt* sollen substituierte Äthylene darum langsamer hydriert werden, weil die Moleküle zu groß sind, um in die Poren des metallischen Katalysators einzudringen. Wäre es möglich, die Dimensionen derartiger Poren zu ermitteln? — Vortr.: Die Anwendung der Methode für Hydrierungskatalysatoren ist selbstverständlich möglich und wird sich in Zukunft wesentlich erweitern lassen, wenn künstlich radioaktive Gase (Stickstoff) zur Verfügung stehen.

R. Kohlhaas, Berlin-Dahlem: „Zur Frage der Struktur des Nickelcarbides Ni_3C .“

Entsprechend der *Hägg*schen Regel ist für die Carbide der Eisenmetalle Eisen, Kobalt, Nickel eine einfache Struktur (kubisch und hexagonal) nicht zu erwarten. Fe_3C und Co_3C sind rhombisch; dagegen ist bei Ni_3C nach den bisherigen Untersuchungen eine eindeutige Aussage noch nicht möglich. Neue Versuche, bei denen Ni_3C durch Aufkohlung von reinstem Nickelpulver und Nickeldraht, welcher 99,4% Nickel enthält, mit reinstem Benzol, mit Leucht- und Wassergas hergestellt wurde, geben folgendes Bild:

1. Die bei 270° und 310° durchgeführte Aufkohlung des Nickels führte mit den genannten Gasen zu Produkten mit identischen Röntgendiagrammen. Daher wurden alle weiteren Versuche nur mit Leuchtgas durchgeführt.

2. Die mit Pulver und mit Draht erhaltenen Präparate sind gleichwertig; bei den Drähten ist die Aufkohlungsgeschwindigkeit wegen der geringeren Oberfläche im Vergleich zu pulverförmigem Material kleiner.

3. Das Bildungsgebiet des Ni_3C reicht nach Röntgenuntersuchungen bis zu Temperaturen zwischen 490 und 580° , während nach früheren Versuchen von *H. A. u. Th. Bahr* oberhalb 420° eine Carbidbildung nicht mehr stattfinden soll.

⁴⁰⁾ Vgl. auch *Beischer*, Gerichtete Koagulation von Aerosolen, diese Ztschr. 50, 285 [1937].

⁴¹⁾ Ebenda 51, 123 [1938].

4. Mit steigender Temperatur nimmt die Abscheidung von Kohlenstoff stark zu. Auch bei der Aufkohlung bei 270° ist eine Abscheidung von Kohlenstoff deutlich und einwandfrei nachgewiesen. Während nach *H. A. u. Th. Bahr* und *B. Jacobson u. A. Westgren* bei 270° die Aufkohlung nur bis zur Bildung von Ni_3C fortschreiten sollte, konnten diese Angaben in Übereinstimmung mit Versuchen von *J. Schmidt* nicht bestätigt werden.

5. *Jacobson u. Westgren* sowie *J. Schmidt* geben für die Struktur des Ni_3C eine hexagonal dichteste Kugelpackung an; die Interferenzen der Röntgenaufnahmen von *H. Tutya*, welcher selbst eine Zuordnung zu Ebenen nicht vornimmt, lassen sich nur teilweise in das Interferenzschema von *Schmidt* einordnen. Ein neuer rhombischer Strukturvorschlag, der sich aus dem Vergleich der Fe_3C - und Ni_3C -Interferenzen ergibt, erklärt auch sämtliche Angaben *Tutya*s. Der Elementarkörper des Ni_3C ist nur wenig verschieden von dem des Fe_3C . Die Angaben von *Jacobson u. Westgren* und von *Schmidt* lassen sich ebenfalls in das Interferenzschema der rhombischen Struktur einordnen; es ist daher anzunehmen, daß bei den Versuchen dieser Autoren nur eine teilweise Aufkohlung zu Carbid stattgefunden hat und das Carbidgeitter daher nur schwach ausgebildet ist.

Aussprache: Wibaut, Amsterdam: In den Untersuchungen von *Scheffer*, Delft, über das Methangleichgewicht an Nickel ist die Existenz eines Nickelcarbids nachgewiesen; die Bildungswärme läßt sich den Versuchen von *Scheffer* nicht entnehmen. — *Krings*, Bitterfeld: Läßt sich aus den Versuchen des Vortr. über die Bildung und das Verhalten des Ni_3C bei höheren Temperaturen etwas darüber aussagen, ob eine thermodynamische Metastabilität wie bei Fe_3C überhaupt oder in gewissen Temperaturbereichen wahrscheinlich ist? — Vortr.: Temperungsversuche im Vakuum haben ergeben, daß das Ni_3C bis gegen 400° nicht zerfällt; diese Aussage stützt sich auf Röntgenaufnahmen vor und nach dem Tempern. Vielleicht ist das oberhalb 420° gebildete Nickelcarbid tatsächlich metastabil. Entsprechende Versuche werden zurzeit durchgeführt.

Th. Schoon, Berlin-Dahlem: „Polymorphe Formen kristalliner Kohlenstoffverbindungen mit langen gestreckten Ketten (nach Strukturuntersuchungen durch Elektronenbeugung).“

Es ist möglich, auf Grund von zwei Elektronenbeugungsbildern und einer Röntgenspektalaufnahme an Einkristallen der aliphatischen gestreckten Kohlenstoffverbindungen in kurzer Zeit Strukturbestimmungen durchzuführen. Die Untersuchungen erlaubten, die Kristallstrukturen für je zwei Formen des Paraffins $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ und der Stearinsäure, sowie für je eine Modifikation des Paraffins $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$, der Margarinsäure, der Palmitinsäure, des Cetylalkohols, des Cetylpalmitats, des Dicytylathers, der Tetradekandicarbonsäure und der Sebacinsäure anzugeben. Die gefundenen Strukturen gehören wenigen einfachen Formen an, die sich leicht auseinander herleiten lassen, wie im folgenden gezeigt wird.

Es darf damit gerechnet werden, daß entsprechende kristallchemische Gesetzmäßigkeiten grundsätzlich für alle Stoffe mit langen aliphatischen Ketten gelten, die keine oder nur schwach polare Gruppen enthalten. Unter der einzigen Voraussetzung, daß für stabile und metastabile Formen Minima der freien Energie vorliegen müssen, gelingt es, aus einer Grundform, die einer rhombischen parallelen Packung der Ketten im Kristall entspricht, sämtliche möglichen Formen abzuleiten. In einem danach berechneten System dieser Modifikationen sind alle bisher an derartigen Substanzen gemessenen Strukturen tatsächlich enthalten. Wesentliche Abweichungen vom System sind nur dann zu erwarten, wenn die Bindung im Kristall nicht allein von den Dispersionskräften bestritten wird, sondern Ionen und Dipolkräfte stärker beteiligt sind. Wahrscheinlich ist es möglich, durch Untersuchung der Abweichungen vom System Aussagen über die Einflüsse der polaren Radikale auf den Kristallbau zu gewinnen.

Die Überlegungen gestatten, aus Messungen von *A. Müller*⁴²⁾ über die Umwandlungen der Paraffine nahe am Schmelzpunkt genaue Angaben zu machen.

Aussprache: Thießen, Berlin-Dahlem: Die vorgetragenen Arbeiten gehören in den Rahmen einer allgemeinen Fragestellung über den festen Zustand organischer Substanzen, der zunächst an möglichst einfachen Fällen in allen Richtungen systematisch erkundet werden soll. Weiterer Ausbau des Forschungsgebietes ist vorgesehen.

⁴²⁾ Proc. Roy. Soc., London Ser. A 188, 524 [1932].