

mengen (Bromidnitrat) unter Voraussetzung „inhomogener Mischkristallbildung“ durch die Formel

$$F = 100 \frac{b}{a} \left[1 - \left(L \frac{b}{a} \right)^{\frac{1}{L}} - \frac{1}{L} \right]$$

berechenbar ist, wobei F die prozentische Verschiebung ist, L angenähert das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte der beiden Silberhalogenide (~ 400), und b/a das molare Chlorid-Bromid-Verhältnis der zu titrierenden Lösung. Aus der Formel berechnen sich die in der Tabelle angeführten Korrektions-

Molbruch von Bromid der zu titrierenden Lösung	Korrekturen für			
	Bromid Fehler in %	Faktor	Chlorid Fehler in %	Faktor
0,05	+9,5	0,913	-0,5	1,005
0,1	+6,4	0,940	-0,7	1,007
0,2	+3,6	0,965	-0,9	1,009
0,3	+2,4	0,977	-1,0	1,010
0,4	+1,7	0,983	-1,1	1,011
0,5	+1,2	0,988	-1,2	1,012
0,6	+0,9	0,990	-1,3	1,013
0,7	+0,6	0,994	-1,4	1,014
0,8	+0,4	0,996	-1,6	1,016
0,9	+0,2	0,998	-1,8	1,018
0,95	+0,1	0,999	-2,0	1,020

faktoren in Abhängigkeit des Bromid-Molbruches. Die Anwendbarkeit dieser Korrektur ist aus den eigenen Daten von H. Schütza ersichtlich, obwohl die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunktes bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird.

	$n/_{10} \text{AgNO}_3$	Ausschlag	$\Delta E/\Delta t$	Wendepunkt
I	27,14	81,2	33,3	$27,32 \div + 0,03$
	27,26	27,2	88	
	27,37	23	83,8	
	27,49	19		
II	85,40	24,3	55,6	$35,60 \pm 0,03$
	85,49	19,3	67,5	
	85,57	18,9	70	
	85,64	9,0	94	
	85,73	5,9		
		I	II	
Total Halogen		40,87	39,45	
Bromid		27,32	35,60	
Chlorid		13,55	3,85	
Molbruch von Bromid		0,67	0,90	
Wahre Werte	{	Br: $27,32 \cdot 0,993 = 27,15$ (27,14)	$35,60 \cdot 0,998 = 35,5$ (35,5)	
		Cl: $13,55 \cdot 1,014 = 13,72$ (13,72)	$3,85 \cdot 1,018 = 3,9$ (3,9)	

Die eingeklammerten Zahlen sind die nach H. Schütza empirisch korrigierten Werte, die Unterschiede liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung. Die Festlegung des Titrierendpunktes mittels einer „Knickpunktextrapolation“ scheint mir gegenüber der Benutzung des Wendepunktes keinen Vorteil zu besitzen, um so mehr, als ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve in der Gegend des Wendepunktes wohl auch eine Unsicherheit in der Extrapolation herbeiführt. Die Fehlergrenze der Titration scheint mir auch bei der Benutzung des Wendepunktes übersichtlicher zu werden, wobei eine Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmung vermieden wird.

Erwiderung

von Dr.-Ing. H. Schütza.

Die beiden in Zusammenhang mit der Chlorid-Bromid-Trennung stehenden Arbeiten von H. Flood sind mir erst jetzt bekanntgeworden. Wie in diesen wurde auch hier zuerst daran gedacht, den Wendepunkt zu ermitteln. Zahlreiche Analysen, bei denen sowohl die rechnerische Ermittlung des Wendepunktes als auch die graphische Methode benutzt wurden, zeigten, daß letztere Werte eine ganz erheblich größere Konstanz aufwiesen. Die Bemerkung von H. Flood, daß „die Genauigkeit der Festlegung des Wendepunktes bei Reagenszusätzen gleicher Größe noch besser wird“, wenn seine Wendepunktauswertung benutzt wird, erscheint nicht richtig, da er offenbar übersehen hat, daß in den fraglichen Gebieten nach je 2 bzw. 3 Tropfen Bürette und Instrument abgelesen wurden. Dadurch sind die Reagenszusätze gleicher Größe genügend genau verwirklicht, die scheinbaren ungleichen Differenzen dürften auf Büettenablesefehler und nicht auf ungleiche Tropfengröße zurückzuführen sein. Der Endpunkt wurde auf diese Weise mit der Auswertung nach Hahn stets

sehr genau reproduzierbar gefunden, ein Beweis für die genügende Äquivalenz der einzelnen Reagenszusätze. Die Genauigkeit der Auswertung des Bromwendepunktes zeigt das bei Flood mit II bezeichnete Beispiel. Die dortigen $\Delta E/\Delta t$ -Werte wurden durch Division der Ausschlagsdifferenzen durch die an der Bürette abgelesenen Differenzen erhalten. Dividiert man dagegen die Ausschlagsdifferenzen gleichmäßig durch 0,08, was wesentlich berechtigter erscheint, so erhält man für die Werte 62,6, 67,5, 61,3, 38,8. Somit hat sich das Maximum nach 35,53 verschoben, und man erhält nach Flood 35,53 \cdot 0,998 = 35,46 und 3,92 \cdot 1,018 = 3,99 und damit als Verhältnis Br' zu Cl' 8,89, während der wahre Wert 9,13 ist. Graphisch wurde 9,14 gefunden, als äußersten untersten Wert könnte man hier etwa 9,05 bestimmen. Das Maximum ist eben leider sehr flach und daher offenbar schlechter zu bestimmen. Ein fehlerhaft bestimmter Verlauf der Kurve wirkt sich, wie oben gezeigt, auf die Bestimmung des Wendepunktes stark aus, eine Beeinflussung der Extrapolation ist sicher ebenfalls vorhanden, hat aber hierauf nicht den gleichen Einfluß, wie das Beispiel und die eingangs erwähnten Analysenauswertungen zeigen, so daß bei dem nach der Ausschlagsmethode bestimmten Potentialverlauf die Knickpunktextrapolation vorzuziehen ist.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchner Chemische Gesellschaft.

465. Sitzung am 24. Mai 1938
im chemischen Staatslaboratorium.

Vorsitzender: W. Hieber.

G.-M. Schwab u. Elly Agallidis: „Para-Wasserstoff und freie organische Radikale.“

Die Forderung der Theorie, daß paramagnetische Molekeln und Metallionen Para-Wasserstoff in das Gleichgewichtsgemisch umwandeln sollen, ist nach Messungen von Farhas und Sachsse (1933) erfüllt. Dagegen ist die weitere Folgerung, daß auch freie Atome und Radikale, die wegen des unpaaren Elektrons ebenfalls paramagnetisch sein müssen und auch sind, ebenfalls Para-Wasserstoff umwandeln sollten, noch nicht geprüft. Nachdem gezeigt worden war, daß freie Gasatome und Radikale aus Kettenreaktionen weder optisch noch thermisch in ausreichender Konzentration zugänglich sind, wurden freie organische Radikale in Lösung untersucht. In einer besonderen Versuchsanordnung wurde Parawasserstoff mit den Radikallösungen geschüttelt, dann davon getrennt und auf seine Wärmeleitfähigkeit untersucht.

Beim Triphenylmethyl zeigte sich die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional dem Parawasserstoffgehalt des Gases und der Radikalkonzentration der Lösung, wie sie aus Ziegler's optischen Messungen folgt. Die spezifische Umlagerungsfähigkeit des Radikals entspricht genau derjenigen des Cu⁺⁺-Ions, das das gleiche magnetische Moment besitzt. Somit ist die Umlagerungsgeschwindigkeit auch für das Radikal dem absoluten Wert nach im Einklang mit der Theorie für den rein magnetischen Effekt. Die Gleichheit der Geschwindigkeit trotz des größeren Durchmessers (Stoßzahl) des Radikals bedeutet natürlich einen von eins verschiedenen sterischen Faktor. Somit werden hier sterische Faktoren unabhängig von dem Umweg über Aktivierungsenergien meßbar. Beim Phenyl-bisbiphenyl-methyl ergibt die Messung mit Para-Wasserstoff eine kleinere Radikalkonzentration, als osmotisch von Schlenk gemessen wurde, vermutlich eben infolge sterischer Abschirmung des Moments.

Die Para-Wasserstoff-Methode unterscheidet sich von der einfachen magnetischen Messung durch die Billigkeit der Apparatur, die höhere Konzentrationsempfindlichkeit und die Unabhängigkeit von dem Ballast des Diamagnetismus wegen des direkten Ansprechens auf das Moment.

F. Klages u. R. Maurenbrecher: „Die Konfiguration der Mannane“¹⁾.

Die in einer früheren Mitteilung²⁾ offen gelassene Frage der Konfiguration der Mannane wurde auf Grund eines breiteren Tatsachenmaterials erneut diskutiert. — 1. Bei

¹⁾ Siehe auch diese Ztschr. 49, 557 [1936].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 509, 159 [1934].

Versuchen zur Darstellung kristallisierter Mannobiose-Derivate konnte einwandfrei gezeigt werden, daß die Angaben *Pringsheims*¹⁾ über die partielle enzymatische Hydrolyse des Mannans zum Disaccharid auf einem Irrtum beruhen und hierbei nur Mannose-Derivate entstehen. Dagegen gelang es (wenn auch erst unter erheblich schärferen Aufarbeitungsbedingungen als nach *Pringsheim*²⁾), die Mannobiose aus dem Acetolysengemisch als Osazon zu isolieren, das in etwa 30%iger Ausbeute entstand und einheitlich kristallisierte. Die außerdem in etwa 80%iger Reinheit gewonnene freie Mannobiose und das aus ihr erhaltene Acetat ließen sich jedoch nicht zur Kristallisation bringen. — 2. Die Konfiguration der Mannobiose mußte also über das Osazon bestimmt werden. Trotz der bei Osazonen häufig beobachteten komplizierten Mutarotationen (Überlagerung mehrerer Gleichgewichte) zeigten vergleichende Berechnungen der Drehwerte der bekannten Disaccharid-osazone (Maltose, Cellobiose, Lactose) deren Brauchbarkeit für Konfigurationsbestimmungen in Methanol und weniger gut, doch auch noch eindeutig, in Pyridinalkohol als Lösungsmittel. Aus dem Vergleich mit den anderen Disacchariden ergab sich für das Mannobiosazon und auch für das freie Kohlenhydrat eindeutig β -Konfiguration, die damit auch für Mannan weitgehend sichergestellt war. — 3. Zum Schluß wurde die Ursache der früher beobachteten außerordentlich großen Abweichungen von den *Hudsonschen* Superpositionsregeln besprochen. Verschiedene Berechnungsarten der Polysacchariddrehwerte, bei denen die von *Freudenberg* für die Gültigkeit der Superpositionsregeln geforderte möglichst große Ähnlichkeit der zu vergleichenden asymmetrischen C-Atome in verschiedenem Maße erfüllt waren, zeigten das überraschende Ergebnis, daß 1. die erwartete Genauigkeitssteigerung der Berechnung mit wachsender Ähnlichkeit der Verbindungen ausblieb, 2. die Mannose-Derivate allgemein bedeutend größere Abweichungen zeigten als die entsprechenden Glucose-Derivate, und 3. diese größeren Abweichungen mit einer erheblich größeren Lösungsmittelabhängigkeit der Mannose-Drehwerte verbunden waren. Zur Erklärung dieses Befundes wurde angenommen, daß der Drehwert einer Verbindung sich aus einem konstitutiven Anteil, der etwa dem Drehwert der gasförmigen Verbindung entspricht, und einem diesem überlagerten Lösungsmittelanteil zusammensetzt. Letzterer kann auch bei konstitutiv ähnlichen Verbindungen infolge des verschiedenen Baues der Solvathüllen verschieden sein und bewirkt dadurch die Abweichungen von den Superpositionsgesetzen. Durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel läßt sich dieser Einfluß zurückdrängen, und es wurden z. B. bei den methylierten Kohlenhydraten in Benzol die günstigsten, in Chloroform die ungünstigsten Werte beobachtet. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt sich auch auf dem Wege des optischen Vergleichs für Mannan eindeutig die β -Konfiguration.

Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 9. Mai 1938.

Vorsitz: R. Kuhn.

W. Kikuth, Elberfeld: „*Neue Ergebnisse der Chemotherapie der Malaria.*“

Vortr. behandelt eingangs die Grundlagen der Chemotherapie und weist auf die besonderen bei der Bekämpfung der Protozoeninfektionen erzielten Erfolge hin. Bei der in diese Klasse gehörigen Malaria wird die chemotherapeutische Bekämpfung durch die verschiedene Resistenz der einzelnen Entwicklungsformen der Tropicparasiten erschwert. So greift das älteste Chemotherapeuticum, das Chinin (und in gleicher Weise das synthetische Atebrin, 2-Methoxy-6-chlor-9- α -diäthylamino-8-pentylamino-acridin) die ungeschlechtlichen Entwicklungsformen, die im Blut vorkommenden Schizonten, an. Im Plasmochin (N-Diäthylamino-isopentyl-8-amino-6-methoxy-chinolin) wurde ein Mittel gefunden, das die Geschlechtsformen, die im Blut vorkommenden Gameten, selektiv

angreift. Wenn auch die Schizonten allein Ursache der Krankheitserscheinungen sind, so ist die Vernichtung der Gameten doch im Hinblick auf die Unterbindung der Infektion der Anophelesmücken von Wichtigkeit. Da das Plasmochin in den erforderlichen Dosen gelegentlich unerwünschte Nebenwirkungen wie Methämoglobinbildung zeigt, wurde die Suche nach besseren Präparaten fortgesetzt. Vortr. entwickelte aus der als Prüfobjekt bekannten Vogel malaria einen neuen Test, der auf der Beobachtung der Geißelung der Mikrogametozyten beruht (diese männlichen Zellen gehen zur Befruchtung in je 4–8 Geißelfäden über, ein Vorgang, den man Geißelung nennt). Die Geißelung unterbleibt, wenn der Wirt eine einzige Dosis von Plasmochin erhalten hat. Die Versuchstechnik ist außerordentlich schwierig und zur reihenweisen Prüfung vieler Präparate nicht geeignet. In jahrelanger Arbeit gelang es Vortr. trotzdem, eine neue Verbindung aufzufinden, die in diesem Test eine dem Plasmochin überlegene geißelungsverhindernde Wirkung ausübt. Diese Verbindung zeichnet sich durch gute Verträglichkeit aus; sie wurde unter dem Namen Certuna auch klinisch mit besten Erfolgen verwendet. Certuna wird als ein Dialkylamino-oxychinolyl-aminobutan deklariert. Es ist heute durch kombinierte Anwendung der synthetischen Präparate Atebrin und Certuna möglich, jeden einzelnen Fall von Malaria in 5–7 Tagen zu heilen, die Rückfallrate stark herabzusetzen und gleichzeitig die Infektionsquelle zu verstopfen. Das Problem eines vorbeugenden Heilmittels bedarf noch der Lösung, da sich bisher alle Mittel während der Inkubationszeit als unwirksam erwiesen haben. Anscheinend beruht das darauf, daß die Malariaparasiten neben dem bekannten Entwicklungszyklus in den roten Blutkörperchen noch einen anderen in Zellen der inneren Organe aufweisen.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem.

Colloquium am 21. Juni 1938.

R. Kohlhaas und K. H. Soremba, Berlin: „*Der Feinbau des n-Triakontans nach röntgenographischen Untersuchungen.*“ (Ref. Dr. Kohlhaas.)

Im Rahmen der von P. A. Thießen geleiteten Untersuchungen des Instituts über die Erkundung des festen Zustandes organischer Verbindungen wurde die Röntgenuntersuchung des n-Triakontans durchgeführt unter Berücksichtigung der von A. Müller aufgestellten Regel über den Bau kristallisierter langkettiger Paraffine mit gerader oder ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Diese Regel stützt sich auf die mit Paraffineinkristallen bisher einzigen Untersuchungen an $n-C_{30}H_{62}$. Einkristalle des n-Triakontans, auf dessen Reindarstellung besonderer Wert gelegt wurde, zeigen die den langkettigen aliphatischen Verbindungen eigentümliche rautenförmige Erscheinungsform. Die thermische Untersuchung der Einkristalle ergab eine bei 59,3° verlaufende reversible Umwandlung in Übereinstimmung mit früheren Befunden an pulverförmigem Material. Die Röntgenuntersuchungen ergaben einen rhombischen Elementarkörper mit zentrierten Basisflächen. Raumgruppe ist D_{2h}^{16} . Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, von denen je zwei entsprechend der großen Identitätsperiode in der c-Richtung zu Bimolekülen verknüpft sind. Die Intensitätsdiskussion führt zu folgenden charakteristischen Werten: 1,26 Å \pm 0,04 Å für die Kettenperiode, 1,57 Å \pm 0,05 Å für den Durchmesser des Kohlenstoffatoms und 106 \pm 4° für den Winkel zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Sehr wahrscheinlich wird gemacht, daß die (110)-Ebene die Zick-Zack-Kette enthält. Die kleinste Entfernung von CH_3 -Gruppen benachbarter Moleküle beträgt 3 Å, der Abstand der Enden zweier aufeinanderfolgender Moleküle 4,2 Å. Die oben erwähnte Regel von A. Müller, welche sich nur auf die Untersuchung von $n-C_{30}H_{62}$ gründet, gilt nicht für die untersuchte Form des n-Triakontans. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß sie für die von Thießen und Schoon untersuchte monokline Modifikation gilt. Weitere Untersuchungen werden entscheiden, wie und in welchem Umfang diese Regel etwa abgeändert oder ergänzt werden muß.

¹⁾ *Pringsheim* u. Mitarb., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 140, 299 [1924]; Z. Biochem. 104, 117 [1925].

²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 128, 205 [1922].