

währt. Eine Grundfrage der Petroleumindustrie war die Entwicklung von Legierungen, die der starken zerstörenden Wirkung der in den Ölen gelösten Salze auf alle Metallteile der Herstellungs-, Transport- und Veredlungsapparate widerstehen; verschiedene Chrom- und Titanlegierungen werden mit Erfolg benutzt. Eine weitere, von den Treibstoffen hergeleitete Industrie ist diejenige von Tetraäthylblei als Antiklopftmittel. Die von der Petroleumindustrie in größten Mengen verbrauchte Schwefelsäure wird in den letzten Jahren durch Oxydation des im Rohpetroleum enthaltenen Schwefelwasserstoffes erhalten, und diese Art der Erzeugung überschreitet schon den Eigenbedarf der Petroleumindustrie, so daß in einiger Zeit eine Schwefelsäure auf dem Markt erscheinen wird, die billiger ist als die auf anderen Wegen gewonnene.

### Fachgebiet X.

#### Chemie und Transportmittel.

F. Fischer, Mülheim (Ruhr): „Chemie und Motorisierung.“

Vortr. bespricht die Bedeutung der chemischen Wissenschaft und Technik für die Herstellung der Treibstoffe und Schmiermittel, sei es durch Aufarbeitung und Veredlung natürlicher Produkte, sei es auf dem Wege der Synthese.

A. Portevin, Paris: „Entwicklung der Materialien und der metallurgischen Prozesse für Luft-, See- und Landtransporte.“

Bei der Entwicklung der Transportmittel steht die Erhöhung der Geschwindigkeit im Vordergrund. Diese bedingt

gesteigerte Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften und an die Wärme- und Korrosionsbeständigkeit der metallischen Konstruktionsteile. Vortr. gibt einen Überblick über die metallographischen Grundsätze, die die hierbei auftretenden Fragen zu lösen gestalten. Zur Erzielung chemischer Widerstandsfähigkeit sind die 3 Regeln der Homogenität, des Selbstschutzes und der Grenzkonzentration anzuwenden, was zu den nichtoxydierbaren Chromstählen 18:8, den Al-Mg-Legierungen und — für die Hitzebeständigkeit — zu den Al, Cr und Si enthaltenden Legierungen führt. Um mechanische Festigkeit hervorzubringen, muß die Kristallgleitung der die Legierung aufbauenden Körner vermieden werden, sei es durch Verfeinerung der Struktur, sei es durch mechanische Torsion, durch Einverleibung von Fremdatomen oder durch die kritische Dispersion der Teilchen eines Bestandteiles mit Heterogenisation der festen Lösungen. Diese Grundsätze führen zu den hochfesten Stählen und zu den Leicht- und Ultraleichtlegierungen, die im Transportwesen immer mehr verwendet werden. Den neuen Materialien entsprechen neue Verfahren der Vereinigung, insbes. die Schweißung, die Schweißbarkeit der Materialien selbst verlangt.

### Fachgebiet XI.

#### Chemie und Verteidigung.

M. T. Bogert, New York: „Der Chemiker als Landesverteidiger.“

H. Mark, Wien: „Die Chemie im Dienste der Landesverteidigung.“

## Fachgebietsvorträge

### Fachgebiet I.

#### Die Chemie und der wissenschaftliche Gedanke.

Vorsitzender: Prof. P. Walden, Rostock.

L. Mazza, Genua: „Direkte quantitative Bestimmung einiger Elemente in den Flammenspektren auf photoelektrischem Wege.“

Es wurde eine photoelektrische Differentialmethode mit Kompensationsanordnungen und ihre zurzeit noch beschränkte Anwendung auf einige, auch die praktische Analyse interessierende Fälle untersucht. Die photoelektrischen Zellen werden von den Strahlungen der Flamme, durch optische Filter mit schmaler Absorptionsbande filtriert, direkt beleuchtet. Einige für diesen Zweck besonders untersuchte Filterpaare werden angegeben. Die Genauigkeit der Methode scheint den gewöhnlichen photographischen Methoden überlegen zu sein, und die für die Bestimmung erforderliche Zeit ist erheblich verkürzt.

K. Karaoglanov, Sofia: „Über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.“

Aus der umfangreichen Literatur über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen ergeben sich folgende Tatsachen: Fällungsreaktionen zeigen eine Reihe von Besonderheiten, wenn sie mit sehr verdünnten Lösungen vorgenommen werden; der Kolloidzustand spielt bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen eine große Rolle; zwischen Farbreaktion und Fällungsreaktion läßt sich keine scharfe Grenze ziehen, d. h. viele Reaktionen, die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen typische Fällungsreaktionen sind, werden bei der Bestimmung der Empfindlichkeit als Farbenreaktionen benutzt; am empfindlichsten sind die Farbenreaktionen, und zwar unabhängig davon, ob die Farbe auf der Bildung von echten oder kolloiden Lösungen beruht; die Farbe der Reagenslösung ist ebenfalls von Bedeutung; die angenommene umgekehrte Proportionalität zwischen der Empfindlichkeit einer Reaktion und der Löslichkeit des Reaktionsproduktes besteht nur bei qualitativer Betrachtung, quantitativ ist diese Abhängigkeit weniger einfach. Nach eigenen Ergebnissen hängt die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen von verschiedenen Faktoren ab, von denen folgende am wichtigsten sind: die

chemische Natur der reagierenden Stoffe; die Reagensmenge; die Gegenwart von Zusätzen (Elektrolyten); die Wasserstoffionenkonzentration; die Beobachtungsdauer; das Volumen. Wegen der zahlreichen, die Empfindlichkeit beeinflussenden Faktoren sind Empfindlichkeitsbestimmungen nur bei gleichen Versuchsbedingungen reproduzierbar; andernfalls können die Ergebnisse innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken.

D. Beischer u. F. Krause, Berlin-Dahlem: „Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie“<sup>1)</sup>.

E. Angelescu, Bukarest: „Beitrag zum Studium einiger lyophiler Kolloide.“

Die Lösungen der Salze höherer aliphatischer Fettsäuren sind oft kolloidal. Ihr Dispersitätsgrad hängt von der Länge und dem Sättigungsgrad der Kohlenstoffkette, vom salzbildenden Metall und von den äußeren Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Zusätze u. a.) ab. Die Fähigkeit zur Bildung einer kolloiden Lösung beruht auf der Gegenwart zweier verschiedener Gruppen im Seifenmolekül, der hydrophilen Carboxylgruppe und der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette. Jede Ursache, die die Solvatation dieser Gruppen verändert, hat wichtige Veränderungen der physikochemischen Eigenschaften zur Folge. Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen<sup>2)</sup> wurden Viscosität, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit und Gelatinierung des Systems Seife—Kresol—Wasser unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Lösungen der Kresoleseifen sind das geeignete Beispiel zur Untersuchung einiger physikochemischer Eigenschaften lyophiler Kolloide in Abhängigkeit von der Solvatation und dem Dispersitätsgrad. Elektrolyte wirken auf das Carboxyl ein und vermindern dessen Löslichkeit und Solvatation, während die Kresole Löslichkeit und Solvatation der Kohlenwasserstoffgruppe erhöhen. Die Veränderung der Solvatation bedingt eine Veränderung des lyophilen Charakters des Kolloids und folglich seines Dispersitätsgrades.

<sup>1)</sup> Inzwischen ausführlich erschienen, diese Ztschr. 51, 331 [1938].

<sup>2)</sup> Vgl. auch Angelescu u. Ciortea, Kolloid-Z. 82, 164 [1938].

A. v. Antropoff, Bonn: „Die Adsorption der Gase durch aktive Kohle von kleinsten bis zu höchsten Drucken“<sup>1)</sup>. (Nach Versuchen mit H. Pfropfe, F. Kalthof, F. Steinberg u. L. Schaeben.)

Für die Adsorption eines Gases von kleinsten bis zu größten Drucken gilt die Gleichung

$$A = \frac{qWd}{1 + B(q-1)d} - Wd,$$

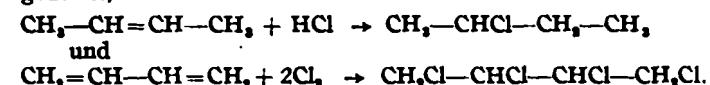
in der A die praktisch gemessene Adsorption, d. h. den Überschuss des im Adsorptionsvolumen W vorhandenen Gases über die Gasmenge Wd bedeutet, welche das Volumen W bei der Dichte d der Gasphase enthalten würde. B ist das Volumen eines Moles des Gases in kondensiertem Zustand, so daß bei sehr hohem Druck  $d = d_{\infty} = 1/B$  wird. q ist der Verteilungskoeffizient des Gases zwischen dem Adsorptionsraum und dem gleichen Volumen der Gasphase.  $q = 1$  ergibt daher  $A = 0$ . Für  $q > 1$  nähert sich mit steigendem Druck das positive Glied der Differenz (die „theoretische Adsorption“) dem Sättigungswert  $Wd_{\infty}$ , während A nach Erreichung eines Maximums bis 0 sinkt. Der Wert des Maximums wird mit steigender Temperatur immer kleiner.

Zur Prüfung dieser Theorie und Gleichung hat Vortr. mit seinen Mitarbeitern die Adsorption von Stickstoff, Argon und Krypton bei Temperaturen von  $-79$  bis  $+200^\circ$  und bis  $200$  at bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie so gut überein, wie es sich nur erwarten läßt. Besonders wird bestätigt, daß mit steigendem Druck niemals die hypothetischen „Sättigungswerte“, sondern immer nur die stark temperatur-abhängigen Maxima erreicht werden, wonach A wieder abnimmt.

R. Juza, Heidelberg: „Bestimmung der Bindungsart in Adsorptionsmitteln“<sup>2)</sup>.

M. Betti und E. Lucchi, Bologna: „Untersuchungen über asymmetrische Katalyse. Absolute asymmetrische Synthese.“

Sehr zahlreiche Versuche, mit Hilfe zirkular polarisierten Lichtes absolute asymmetrische Synthesen durchzuführen, sind lange Zeit hindurch vollständig vergeblich geblieben. Erst vor wenigen Jahren ließen sich einige interessante Zersetzung von Racematen erzielen, aber auch die neueren Versuche, wirkliche Synthesen durchzuführen, haben zu unsicheren Ergebnissen oder wenigstens zu äußerst kleinen Drehungen geführt. Aussichtsvoller als Versuche in Lösungen erscheinen Versuche mit gasförmigen Stoffen, weil die in Lösungen wirksamen starken intermolekularen Kräfte den Einfluß der disymmetrischen Lichteinwirkung beeinträchtigen können. Besonders geeignet für diese Untersuchung erschien die Reaktion zwischen Chlor (Brom) und Propylen:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ , auch weil dabei eine flüssige und praktisch farblose, also zur polarimetrischen Untersuchung gut geeignete Verbindung entsteht. Tatsächlich wurden sowohl mit Chlor als auch mit Brom optisch aktive Verbindungen erhalten; rechtsdrehende mit rechts zirkularpolarisiertem Licht, linksdrehende mit links zirkularpolarisiertem Licht und inaktive mit linearpolarisiertem Licht. Die bisher erzielten Drehungen überschritten bei 100-mm-Röhren nicht  $0,06$ – $0,08^\circ$ . Es wurde jedoch jetzt begonnen, für diese Synthesen als Lichtquelle nur die wirksamen Wellenlängen zu benutzen, wobei bessere Ergebnisse zu erwarten sind. Die Versuche wurden auch auf andere analoge Reaktionen ausgedehnt, z. B.:



A. G. Nasini und P. L. May, Mailand: „Eine äußerst empfindliche Methode zur Bestimmung von Spuren Sauerstoff in Gasen.“

Die Methode beruht auf der Abnahme der Phosphoreszenz-Intensität einiger an Silicagel adsorbierten organischen Verbindungen in Gegenwart von Spuren Sauerstoff. Der Gang der Phosphoreszenz von Trypaflavinpräparaten in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Sauerstoffdruck wurde untersucht.

<sup>1)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 544 [1936].

<sup>2)</sup> Inzwischen ausführlich erschienen, diese Ztschr. 51, 354 [1938].

Unter Verwendung des Phosphoroskops, einer Wolframbojenlampe und eines Photometers zur Messung der Veränderung der Phosphoreszenz des Präparates in Gegenwart von Sauerstoff wurden Fluoreszenzintensitätsverhältnisse: Intensität in Gegenwart von  $O_2$ /Intensität in Abwesenheit von  $O_2$  erhalten, die die quantitative Bestimmung kleinsten Sauerstoffdrucke von der Größenordnung  $0,00001$  mm Hg erlauben.

G. J. van Nieuwenburg, Delft: „Über die Notwendigkeit, analytische Wägungen auf Normaldruck und Normaltemperatur zu reduzieren.“

Vernachlässigung der Veränderungen des spezif. Gewichtes der Luft kann zu erheblichen Wägungsfehlern führen. Es wird ein einfacher Apparat beschrieben, der unmittelbar das Gewicht anzeigt, das dem gefundenen Gewicht zugezählt oder davon abgezogen werden muß, um die Wägung auf  $20^\circ$  und  $760$  mm Hg zu reduzieren.

O. Tomícek, Prag: „Analytische Anwendung einiger Oxydationen in alkalischerem Medium.“

Anschließend an die potentiometrische Untersuchung der Oxydation von Cer, Kobalt und Mangan in alkalischer Lösung wurde die Bestimmung des Vanadins in Gegenwart dieser Metalle durchgeführt. Das Reduktionspotential des vierwertigen Vanadins gegen die Wasserstoffelektrode ist in Lösungen mit hoher NaOH-Konzentration stark negativ, so daß solche Bestimmungen möglich sein sollten. Unter diesen Bedingungen reagiert jedoch auch das Wasser mit dem Vanadylsulfat, wodurch der Verbrauch an Oxydationsmittel (Kaliumferricyanid) abnimmt. Die Reduktion von Telluraten und Telluriten durch eine Vanadylsulfatlösung in alkalischer Medium wurde untersucht. Die Reduktion geht bis zu Tellurit (Te II), was die potentiometrische Titration des Te auf diesem Wege unmöglich macht.

O. Werner, Berlin: „Quantitative Spektralanalyse von Bleilegierungen. Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei“<sup>3)</sup>. (Nach Versuchen mit W. Rudolf.)

1. Es werden die hauptsächlichsten Fehlerquellen bei der quantitativen Spektralanalyse von Bleilegierungen erörtert.

a) Fehler, die auf Schwankungen in den elektrischen Entladungsbedingungen zurückzuführen sind, sind seit Einführung der gesteuerten Entladung durch Feußner in der Hauptsache als überwunden anzusehen. Die Entladungsbedingungen sind dem Elektrodenmaterial anzupassen. Bei Bleilegierungen ist mit einem merklichen Materialverbrauch während des Funkenüberganges zu rechnen; hierbei vergrößert sich der Elektrodenabstand, der entsprechend nachzustellen ist.

b) Fehler, die durch mangelhafte Mechanik des Spaltes entstehen können: geringe Veränderungen der Spaltbreite wirken sich bei der photometrischen Auswertung der Linienpaare stark auf die Schwärzungsdifferenz aus.

c) Nichtberücksichtigung der photographischen Grundlagen führt häufig ebenfalls zu merklichen Fehlern. Im ansteigenden Teil der Gradationskurve ist die Schwärzungsdifferenz zweier Linien abhängig von der eingestrahlten Lichtmenge. Die auf die Platte auftreffende Lichtmenge ist, abgesehen von der Optik, von den elektrischen Entladungsbedingungen, der Funkenlänge und der Spaltbreite, abhängig von der Belichtungszeit und von der Höhe der Blende bei der Zwischenabbildung. Im horizontalen Teil der Gradationskurve ist dagegen die Schwärzungsdifferenz von der einfallenden Lichtmenge unabhängig.

d) Fehler, die durch falsche oder fehlende Vorfunkzeit entstehen können. Bei Bleilegierungen beträgt die Vorfunkzeit etwa 5 bis 6 min.

2. Auf Grund vorstehender Fehlerbetrachtungen wird die Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut und Tellur in Blei durchgeführt. Günstige Linienpaare sind: für Arsen:  $\text{As}_{2248}-\text{Pb}_{2221}$ , für Antimon:  $\text{Sb}_{2211}-\text{Pb}_{2221}$  und  $\text{Sb}_{2268}-\text{Pb}_{2221}$ , für Wismut:  $\text{Bi}_{2268}-\text{Pb}_{2221}$ , und für Tellur:  $\text{Te}_{2268}-\text{Pb}_{2221}$ . Unter Verwendung genau geeichter Elektrodenpaare (Standard-

<sup>3)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

<sup>4)</sup> Vgl. Rivas, „Eine neue Methode der quant. Emissionspektralanalyse“, Beihet zu der Zeitschrift des VDCh Nr. 29; auszugweise veröffentlicht diese Ztschr. 50, 903 [1937].

elektroden des Staatl. Material-Prüfungsamtes, Berlin-Dahlem) werden die Eichkurven für die genannten Linienpaare wiedergegeben und die Streuung der Analysenwerte bei wiederholter Bestimmung sowie bei Verwendung verschiedener Elektroden gleicher Konzentration (Kontrolle auf Seigerungsfreiheit) besprochen.

H. L. Bredée, Breda: „Die Bedeutung der Viscosität in konzentrierter Lösung für die Bestimmung von Form und Größe der Teilchen multipolymerer Stoffe“<sup>1)</sup>.

Es werden 2 empirische Formeln gegeben, die die Viscositäts-Konzentrations-Abhängigkeit kolloider Lösungen hochpolymerer Stoffe sehr verschiedener Art befriedigend darstellen. Diese Formeln enthalten 2 Materialkonstanten, die beide mit der Teilchengestalt zusammenhängen, die Voluminosität bei unendlicher Verdünnung ( $V_0$ ) und den viscosimetrischen Gestrecktheitsfaktor ( $a$  oder  $A$ ). Bei Linearkolloiden bedingt die langgestreckte Teilchenform eine hohe Viscosität in verdünnter Lösung (hohes  $V_0$ ); in konzentrierter Lösung dagegen hat die Gestrecktheit der Teilchen (hohes  $a$ ) eine verhältnismäßig geringe Viscositätszunahme zur Folge. Die Lösungen der Sphärokolloide sind bei kleinen Konzentrationen niedrig viscos (kleines  $V_0$ ); bei Konzentrationserhöhung dagegen bedingen die runden Teilchen ( $a = 0$ ) den verhältnismäßig stärksten Viscositätsanstieg. Für verschiedene natürliche Hochpolymere ist die Beziehung zwischen  $V_0$  und  $a$  ( $A$ ) eine andere als bei vielen synthetischen Hochpolymeren. Wahrscheinlich ist der Assoziationszustand bei den betreffenden Stoffen verschieden: micellare Dispergierung bei den natürlichen, molekulare Dispergierung bei den synthetischen Hochpolymeren. — Die Anwendung der beiden Formeln beschränkt sich nicht auf die Sole hochpolymerer Substanzen, sondern sie sind z. B. auch auf konzentrierte Schwefelsole und konzentrierte Emulsionen mit kugeligen Teilchen anwendbar.

K. Heß, KWI f. Chemie, Berlin-Dahlem: „Die Endgruppenbestimmung bei Cellulose und Stärke“<sup>2)</sup>.

Die bekannten Konstitutionsformeln für Stärke und Cellulose sehen als Endgruppe der Kette Glucosegruppen vor, die bei der Hydrolyse der methylierten Polysaccharide als Tetramethylglucose auftreten müssen. Die Empfindlichkeit der Bestimmungsmethode für Tetramethylglucose wurde gegenüber den Angaben von Heß und Neumann noch um eine Größenordnung gesteigert, so daß Kettenlängen von  $10^4$  bis  $10^5$  C<sub>6</sub> noch sicher nachweisbar sind. Bei Cellulose ließ sich auch bei der höheren Meßgenauigkeit eine Glucoseendgruppe nicht feststellen, so daß die Länge der Cellulosekette — falls die Konstitution einer Kette überhaupt zutrifft — oberhalb 20000 C<sub>6</sub> liegt, eine Länge, die die Erwartung im Falle der Schätzung aus den Intensitätsbreiten des Röntgendiagramms um fast zwei Größenordnungen und im Falle der Schätzung aus Viscositätsmessungen um eine Größenordnung übersteigt.

Im Zusammenhang mit Reinigungs- und Aufteilungsreaktionen an natürlichen Fasern, bei denen durch besondere Maßregeln Sekundärreaktionen möglichst ausgeschaltet waren, ließ sich entscheiden, daß die Nichtcellulosestoffe der Faser (Baumwolle) am Aufbau einer Endgruppe nicht beteiligt sind.

Zu einem andersartigen Ergebnis führte die Präzisionsmethode bei der Bestimmung der Endgruppe für natürliche Kartoffelstärke. Zur Anwendung kamen Stärkepräparate, die für diesen Zweck unter Vermeidung jeglicher hydrolytischer Einflüsse aus Kartoffeln hergestellt worden waren. Die Endgruppenbestimmung ergab einen Gehalt von 1,8% Tetramethylglucose, was einer mittleren Kettenlänge von nur 50 C<sub>6</sub> entspricht. Dieser Gehalt erweist sich für eine Reihe von Stärkepräparaten als völlig unabhängig von der Viscosität.

G. V. Schulz, Freiburg i. Br.: „Kinetik der Polymerisationsprozesse“<sup>3)</sup>.

Durch Polymerisation von Vinylverbindungen (z. B. Styrol, Acrylsäure usw.) entstehen in einer Kettenreaktion Stoffe mit Molekulargewichten bis zu 1000000, die wegen ihrer hervorragenden physikalischen Eigenschaften in der Technik vielfach Verwendung finden. Da bei den Kettenpolymerisationen

sämtliche von einer Reaktion erfaßten Einzelmoleküle in einem Makromolekül zusammenbleiben, lassen sich aus Größe und Bau der Moleküle sowie der statistischen Verteilung der Molekülgrößen im Reaktionsprodukt bereits folgende Schlüsse über den Reaktionsverlauf ziehen: 1. Die Reaktionsketten werden mit wachsender Temperatur kürzer und stärker verzweigt; 2. Die Kettenlänge wird durch eine Abbruchreaktion bestimmt, die nach statistischen Gesetzen den Wachstumsvorgang jedes einzelnen Moleküls unterbricht. — Kinetische Messungen ergeben, daß der Primärakt wegen seiner Langsamkeit die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Er verläuft nach der ersten Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit seiner Geschwindigkeitskonstante gehorcht beim Styrol der Gleichung  $k_A = 10^{6,35} \cdot e^{-23600/BT}$ . Die Kettenlänge wird durch das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit zur Abbruchgeschwindigkeit bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades  $\bar{P}$  gehorcht daher ebenfalls der Arrheniusschen Gleichung:  $\bar{P} = 100,58 e^{-5700/BT}$ . Der Kettenabbruch ist hauptsächlich eine Reaktion zweier wachsender Ketten untereinander (wahrscheinlich „Disproportionierung“). — Die Beschleunigung der Reaktion durch Peroxyde geschieht allein durch Beschleunigung des Primäraktes; in den Wachstums- und Abbruchvorgang greift das Peroxyd nicht ein. Die durch den Katalysator hervorgerufene Verkürzung der Kettenlänge erfolgt indirekt durch Vermehrung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten.

W. Kern, Freiburg i. Br.: „Die Pufferung des osmotischen Druckes der Kationen in wäßrigen Lösungen von hochmolekularen Säuren“<sup>4)</sup>.

Durch Polymerisation von monomerer Acrylsäure können polymere Säuren mit 50 bis 2000 Carboxylgruppen in den Makromolekülen erhalten werden. Die Untersuchung solcher polybasischer Säuren bekannter Konstitution ist im Hinblick auf natürliche hochmolekulare und polybasische Säuren, wie z. B. Polysaccharidsäuren (Pektin), Polynucleinsäuren, aber auch im Hinblick auf die Eiweißstoffe von großer Bedeutung. Osmotische Messungen an wäßrigen Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze ergaben, daß der gefundene osmotische Druck nur einen Bruchteil des Druckes beträgt, der auf Grund der analytischen Natriumkonzentration erwartet werden muß. Bei zunehmender Neutralisation wäßriger Lösungen von Polyacrylsäuren zeigt der osmotische Druck einen Verlauf, der auf eine Pufferung des osmotischen Druckes und demzufolge auf eine Pufferung der Kationen in solchen Lösungen schließen läßt. Die biologische Bedeutung dieser Erscheinung wird besprochen.

R. Criegee, Karlsruhe: „Organische Osmiumverbindungen“<sup>5)</sup>.

G. Bargellini, Rom: „Neue Untersuchungen über die Flavonederivate des Oxyphloroglucins.“

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf 1,2,3,5-Tetramethoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid läßt sich unter den Reaktionsprodukten ein Trimethyläther des 2,3,4,6-Tetraoxyacetons isolieren. Dieser Trimethyläther liefert bei Kondensation mit Anisaldehyd ein Chalkon, das beim Erwärmen mit verdünnter HCl in alkoholischer Lösung in das entsprechende 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavon übergeht. Daselbe Chalkon liefert bei Erhitzen mit Selendioxyd in Amylalkohol das entsprechende 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavon; dieses schmilzt bei 207—208° und ist identisch mit dem Trimethyläther des Isoscutellareins. Weiter entsteht bei Anwendung der Methode von Algar und Flynn auf dasselbe Chalkon das entsprechende 5,7,8,4'-Tetramethoxyflavonol, aus dem durch Entmethylierung mit siedender Jodwasserstoffsäure das 5,7,8,4'-Tetraoxyflavonol gewonnen wird, das mit Herbacetin identisch ist.

G. Charrier, Bologna: „Einfluß der Substituenten im Benzanthronkern auf den oxydativen Abbau“<sup>6)</sup>.

Das 1,9-Benzanthron-10 und seine Derivate zeigen gegenüber Oxydationsmitteln zahlreiche interessante Spaltungs-

<sup>1)</sup> Vgl. auch Bredée u. Booye, Kolloid-Z. 70, 31, 43 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. auch Heß u. Neumann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 710, 721, 728 [1937].

<sup>3)</sup> Vgl. Schulz u. Husemann, diese Ztschr. 50, 767 [1937].

<sup>4)</sup> Er scheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

<sup>5)</sup> Inzwischen ausführlich erschienen, diese Ztschr. 51, 519 [1938].

<sup>6)</sup> Vgl. auch Charrier u. Ghigi, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2211 [1936]; Chim. e Ind. (Milano) 19, 182 [1937].

reaktionen, indem die Natur der erhaltenen Abbauprodukte von der Art des angewandten Oxydationsmittels und ferner davon abhängt, ob die Grundsubstanz (Benzanthron) oder ihre Substitutionsprodukte dem oxydativen Abbau unterworfen werden. Die Stellung der Substituenten bestimmt in hohem Grade den Typus des oxydativen Abbaus. Es werden hauptsächlich drei Systeme einfacherer Kerne erhalten: Anthracen, Phenanthren und Diphenyl. Auf Grund eigener Arbeiten und von Angaben der Literatur wird gezeigt, daß sich die oxidative Spaltung des Benzanthrons in diese darin enthaltenen, einfacheren Kernsysteme in nahe Beziehung bringen läßt zu den bisher angewandten Methoden der Synthese des Benzanthronsystems, die vom Anthracen, Phenanthren und Benzodiphenyl ausgehen. Die zahlreichen oxydativen Spaltungen des Benzanthrons und seiner Derivate erlauben einerseits die Herstellung sehr interessanter Derivate und andererseits die Aufklärung der Stellung von Substituenten im Benzanthronsysteem. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind von besonderem Interesse angesichts der technischen Bedeutung des Benzanthrons und seiner Derivate und angesichts der Möglichkeit, auf diesem Wege leicht Übergänge vom Benzanthronsysteem zum Diphenyl-, Fluoren-, Fluoren-, Phenanthren-System usw. zu erreichen.

Wo. Ostwald, Leipzig: „Über die andere geschichtliche Wurzel der Kolloidchemie (B.J. Richter, Berzelius, Selmi).“

Die im Titel genannten Forscher werden gelegentlich als Vorgänger Grahams zitiert, indessen meist nur in bezug auf Einzelleistungen. Nicht gewürdigt ist bisher die Tatsache, daß ihre Arbeiten eine stetige Entwicklung unserer Kenntnisse über die Niederschlagsformen chemischer Reaktionen enthalten. In diesen Arbeiten wurden zum ersten Male, besonders durch Selmi, die Eigentümlichkeiten solcher Niederschläge festgelegt, die nicht mehr merklich sedimentieren und andererseits durch Filter hindurchlaufen. Aus dem Begriff solcher feinster Niederschläge entstand derjenige der „Pseudolösungen“. Es wird gezeigt, daß Selmi und Graham z. T. die gleichen Systeme einerseits als „Pseudolösungen“, andererseits als „kolloide Lösungen“ ansprachen.

Während die klassische Kolloidchemie Grahams bekanntlich ihre Wurzel in der Untersuchung physikalisch-chemischer Eigenschaften von Lösungen hat, ergibt sich hier eine zweite, ältere geschichtliche Wurzel aus den Untersuchungen der genannten Forscher über Niederschläge. Dieser Dualismus der Entstehung des Kolloidbegriffes ist auch in der weiteren Entwicklung der Kolloidchemie immer wieder zum Vorschein gekommen. Er ist im Zeitalter der klassischen physikalischen Chemie besonders stark hervorgetreten in der bekannten Antithese: homogen oder heterogen, und ist auch heute noch lebendig, z. B. in der Frage, ob ein geladenes kolloides Teilchen zweckmäßiger als ein abnorm großes und irregulär gebautes Ion, oder aber als ein Kondensator von ungewöhnlich starker Krümmung behandelt werden soll.

Entsprechend der Tatsache, daß sich experimentell alle Übergänge zwischen diesen Systemen nachweisen lassen, erscheint eine gemeinsame Betrachtung der ganzen Reihe von Gebilden zweckmäßig. Tatsächlich gibt es ja auch Beziehungen, die für alle diese Systeme gültig sind, z. B. das Gesetz von der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie. Auch die Struktur der elektrischen Doppelschicht erscheint in den neuesten Theorien nicht mehr allzu verschieden von der Struktur der sog. Ionenwolke. Im besonderen ist auch die Theorie der „dispersen Systeme“ zu dem Zwecke aufgestellt und entwickelt worden, um eine endgültige Verschmelzung der beiden geschichtlichen Wurzeln der Kolloidchemie herbeizuführen.

E. Pietsch, Hauptredakteur des Gmelin-Handbuchs, Berlin: „Die Bedeutung der Chemie für die menschliche Kultur und die daraus für die Geschichte der Chemie erwachsenden Aufgaben.“

Versucht man den Weg zu den Anfängen der Chemie zurückzuverfolgen, so wird man zu der Erkenntnis geführt, daß ihr Ursprung zusammenfällt mit der Zeit, in der sich das menschliche Bewußtsein mit der Mannigfaltigkeit der äußeren Erscheinungsformen der Erde auseinanderzusetzen beginnt. An einer Reihe von Beispielen aus verschiedenen Kultur-

kreisen werden die Ansatzpunkte für das Auftreten der Chemie in ihrer reinsten Form, als der Kunst, die Natur durch das Experiment zu befragen, aufgewiesen. Im Anschluß daran wird die Frage nach den Gegenständen beantwortet, denen das chemische Arbeiten und Suchen der frühen Jahrtausende menschlichen Daseins galten. Diese Betrachtungen führen zu der Feststellung, die an einer größeren Reihe markanter Beispiele, insbesondere aus der Vor- und Frühgeschichte der Metalle (Kupfer, Bronze, Eisen) erhärtet wird, daß es Gegenstand der Chemie ist, dem Menschen in jeglicher Hinsicht günstigere Daseinsformen zu schaffen. Die Chemie hat ihm durch die Jahrtausende hindurch die Ausdrucksformen seiner kulturellen Gesinnung zu einem wesentlichen Teil geschaffen. Sie ist infolgedessen von den menschlichen kulturellen Äußerungen nicht fortzudenken. Bei diesem gegenseitigen Sichbedingen von Kultur und Chemie muß es unverständlich erscheinen, daß die heutige Chemikergeneration in ihrer überwiegenden Mehrheit so wenig Anteil nimmt an einer geschichtlichen, d. h. kulturgechichtlichen Betrachtungsweise ihres Faches, daß nicht einmal eine umfassende und ihrer Idee nach weitgespannte moderne Darstellung der Geschichte der Chemie vorliegt. Anschließend an diese Fragestellung wird eine eingehende Begründung für diese Erscheinung aus den allgemeinen Entwicklungstendenzen der abendländischen Kultur der letzten Jahrhunderte gegeben. Aus einer an der Gesamtheit des Seienden ausgerichteten Lebenshaltung wird der Weg zu einer Sinndeutung der Chemie in ihrer geschichtlichen Entwicklung gewiesen, die gleichzeitig zu einer Herausstellung ihrer Aufgaben führt. Man gelangt so zu einer scharfen Abgrenzung des rein Antiquarischen gegen das Geschichtliche, und es wird nur das als zum Bereich der wahren Geschichte gehörig anerkannt, was der Kraft nach gegenwärtig ist. Es wird so die Überzeugung herausgebildet, daß eine geschichtliche Betrachtungsweise auch auf dem Gebiete der Chemie uns Kräfte, Richtung und Leistung vergangener Epochen erkennen läßt und daß sie uns darüber hinaus die Bekanntheit mit bedeutenden Menschen vermittelt. Damit gelangen wir zu einer Ausweitung der begrenzten Ichwelt zu dem größeren Forum der Menschheit. Anschließend hieran werden die Aufgaben einer nach dieser Grundforderung ausgerichteten Geschichte der Chemie im einzelnen abgehandelt und an einigen allgemeineren Beispielen klargemacht.

A. Ottolenghi-Viterbi, Mailand: „Der Schutz der Erfindungen und der Fortschritt der chemischen Industrie.“

Der besondere Charakter des größten Teils der Erfindungen der chemischen Industrie macht die Abgrenzung des Schutzbereites und die Verteidigung der davon abgeleiteten technischen Eigenschaft besonders schwierig. Das technische Patent stellt einen wichtigen Faktor des Fortschritts in der chemischen Industrie dar, den man soweit wie möglich steigern muß, wobei jedoch Mißbräuche zum Schaden der Allgemeinheit zu verhindern sind. Die Patentgesetzgebung der fortschrittlichsten Länder hat bereits klar diesen Weg beschritten, und die diesbezüglichen Normen können bei richtiger Anwendung ihren Zweck erfüllen, besonders die Vorprüfung, die das beste Mittel darstellt, um die aus der Erfindung abgeleitete Eigenschaft zu definieren und zu begrenzen, und die Einrichtung der Zwangslizenz, die durch die Exklusivität einer Erfindung verursachte Schäden verhindern kann.

V. Caglioti und G. Giacomello, Rom: „Strukturanalyse und chemische Bindungen.“

Die Methoden zur systematischen Untersuchung der verschiedenen Gittertypen werden besprochen. Bei Molekülgittern kann mit Hilfe der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten eine Entscheidung zwischen intra- und intermolekularen Kräften getroffen werden. Der Gittertyp ist bei ebenen, kugelförmigen oder fadenförmigen Molekülen bei Abwesenheit von Polymerisation einfach eine Funktion der Form und Größe der einfachen Moleküle. Bei Polymerisation hängt der Gittertyp von der Richtung ab, in der sich die Polymerisation vollzieht. So können Fadenmoleküle Fadengitter, Schichtengitter oder Gitter vom Diamant-Typ ergeben, je nachdem die Polymerisation in ein, zwei oder drei Richtungen erfolgt. In einem solchen Fall verschwindet die Grenze zwischen

Molekülbegriff und Kristall. Dieselben Vorstellungen sind auch bei Ionengittern anwendbar. Ionengitter können triäquivalent sein, d. h. mit Ionenbindungen nach allen drei Richtungen entsprechend dem Diamantgitter bei Molekül-gittern. Es sind aber auch Ionen-Schichtengitter oder biäquivalente Gitter bekannt, z. B. CdJ<sub>2</sub>. Auch Ionen-Faden-gitter sind möglich; als Beispiel dafür wird der Kryolith 6NaAlF<sub>4</sub>·4NaF behandelt. Das Grundgitter besteht aus NaAlF<sub>4</sub>-Gruppen, die zu einem Fadengitter angeordnet sind; in diesem Gitter finden die NaF-Gruppen Platz; die Richtung der Bindungen vom „Iontentyp“ ist diejenige der c-Achse. Ferner können auch gemischte Gitter existieren, die ein Grundgitter aus einem der betrachteten Typen aufweisen; in diesem können durch gegenseitige Durchdringung Gruppen vom anderen Typ Platz finden, die sich mit den Fundamentalgruppen durch van der Waals-, Keesom-, London-Kräfte verbinden. Besonders interessant hinsichtlich der angetroffenen Bindungstypen ist die Verbindung KHF<sub>2</sub>, in deren Gitter die Entfernung der beiden Fluoratome gleich der Summe der Radien des Fluoratoms und Fluorions ist. Mit der Nichtäquivalenz der Bindungen in den drei Raumrichtungen hängt das gesamte physikalische und chemische Verhalten der festen Stoffe zusammen, indem der Bindungsanisotropie die optische, magnetische, elektrische Anisotropie usw. entsprechen. Die angestellten Betrachtungen haben auch für Reaktionen im heterogenen System Interesse und können die Quellungserscheinungen in einer oder mehreren Richtungen, die Adsorptions- und Solvatationserscheinungen und alle jene Erscheinungen erklären, die auf der Gegenwart funktioneller Gruppen an der Grenzfläche beruhen.

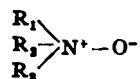
I. N. Stranski, Sofia: „Über die Kristallwachstums-theorie und über die Möglichkeit, die zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen zu bestimmen.“

Eine einheitliche, exakte Theorie des Kristallwachstums- und Kristallkeimbildungsvorganges läßt sich allein auf Grund der Abtrennungsarbeiten einzelner Gitterbausteine entwickeln. Dies gelingt insbesondere durch die Einführung des Begriffes der mittleren Abtrennungsarbeit  $\varphi$  für eine Netzebene bzw. -reihe und des Begriffes der Schwankung der freien Energie bei der Anlagerung bzw. Ablösung eines einzelnen Bausteins,  $\pm (\varphi - \varphi_1)$ , worin  $\varphi_1$  die Abtrennungsarbeit des betreffenden Bausteins ist. Es wird ausführlich eine Folgerung aus der Theorie besprochen, die es ermöglicht, den Wirkungen zwischen verschiedenen weit entfernten Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen näher zu kommen, nämlich auf Grund von Formen solcher Kristalle, die bei bekannten Übersättigungen gewachsen sind. Derartige Messungen sind bis jetzt nur mit Cd-Kristallen ausgeführt. Auf Grund der Messungsergebnisse und unter der Annahme, daß sich diese Kristalle wie homöopolare verhalten, ergibt sich der Anteil der allernächsten Gitternachbarn am Wert der Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Halbkristallage ( $\sim$  der atomaren Sublimationswärme) größer als 96%.

M. Polonovski, Paris: „Struktur der Aminoxyde. I. N-Oxyde und NN'-Dioxyde der tertiären Diamine. II. Tautomerie des Geneserins.“

Obwohl gewisse bitertiäre Basen (Dimethylpiperazin) leicht NN'-Dioxyde geben, führt Spartein nur zu einem Monoxyd. Um festzustellen, ob dies auf einer Asymmetrie des Sparteinmoleküls beruht und gegen die heute angenommene Formel spricht, wurden bitertiäre symmetrische Basen (Tetramethyldiaminoäthan, Tetramethyldiaminopropan) mit Perhydroxyl behandelt. Es wurden nur Monoxydderivate erhalten, so daß dieses Argument experimentell widerlegt ist. Die Monoxyde bitertiärer Basen sind viel weniger alkalisch, als es eine einfache Schwächung des basischen Charakters der in Aminoxyd umgewandelten Aminfunktion rechtfertigen würde. So ist das N-Oxyd des Tetramethyldiaminoäthans ( $pK > 7$ ) nur noch halb einbasisch gegen Lackmus und einbasisch gegen Helianthin; das N-Oxyd des Sparteins, das gegen Phenolphthalein alkalisch reagiert ( $pK = 9$ ) ist gegen die beiden andern Indikatoren ebenfalls einbasisch, während das Dioxyd des Dimethylpiperazins kaum alkalisch gegen Helianthin und

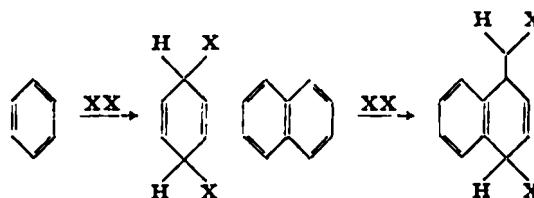
sogar sauer gegen Lackmus ist ( $pK < 7$ ). Dies steht in Übereinstimmung mit der bipolaren Formel von T. H. Lowry



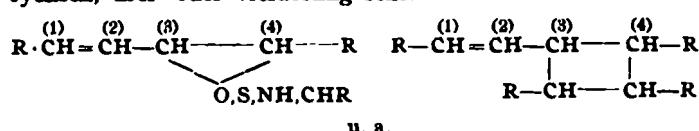
wenn man für das Hydrat eine viel stärker ausgesprochene saure als alkalische Dissoziation annimmt. Letztere würde sich nur durch besondere Kunstgriffe, z. B. im Laufe der Umwandlung des Oxyds des Scopolamins in ein Scopinium-derivat mit stark alkalischer Base nachweisen lassen. Diese Auffassung trägt auch der spontanen Umwandlung einiger N-Oxyde (N-Oxyde von Narkotin und Hydrastin) in Dialkoxyhydroxylamine Rechnung. Das aufschlußreichste Beispiel ist jedoch die Tautomerie des Geneserins, die in Erscheinung tritt, einerseits durch die Reduktion von Methylenblau unter dem Einfluß starker Belichtung oder von AgNO<sub>3</sub> in essigsaurer Lösung, andererseits durch die gleichzeitige Bildung gleicher Teile von Eserinsulfat (Reduktion der Oxydform) und Sulfaminsäure (auf Kosten der Hydroxylaminform) unter der Einwirkung von SO<sub>2</sub>.

E. Mameli, Padua: „Kryptodiene und Pseudodiene.“

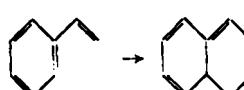
Die Verbindungen mit ausgesprochenem Dien-Charakter sind durch die Gegenwart eines Systems zweier konjugierter olefinischer Doppelbindungen gekennzeichnet, die Additionsreaktionen in 1,4 unter gleichzeitiger Bildung eines Olefins mit einer Doppelbindung in 2,3 ermöglichen, wie bei den Reaktionen mit Halogenen oder bei den Dien-Synthesen nach Diels und Alder. Es gibt jedoch auch Verbindungen, für die der Name „Kryptodiene“ vorgeschlagen wird, die in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten keinen Olefincharakter zeigen, aber trotzdem unter gewissen Versuchsbedingungen analoge Reaktionen geben können wie die für Diene charakteristischen. So können z. B. Benzolderivate wie folgt reagieren:



Ferner gibt es Verbindungen, für die der Name „Pseudodiene“ vorgeschlagen wird, die eine einzige olefinische Bindung in 1,2 enthalten und außerdem eine besondere, im allgemeinen wenig beständige cyclische Gruppe, die das Kohlenstoffatom 3 und die folgenden betrifft; diese Gruppe kann iso- oder heterocyclisch, drei- oder vieratomig sein:



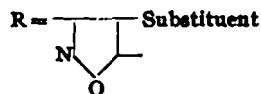
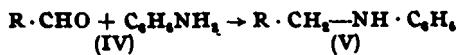
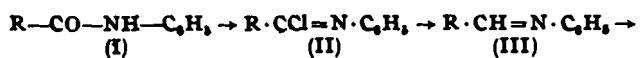
Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann gleichzeitige Öffnung des Ringes und der Doppelbindung eintreten, in der Weise, daß von den 4 so frei gewordenen Valenzen 2 nicht aufeinanderfolgende durch Addition von Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren u. a. gesättigt werden können, während die beiden andern sich gegenseitig sättigen. So erhält man bekanntlich bei Einwirkung von HCl auf  $\alpha$ -Pinen Bornylchlorid und Pinenchlorhydrat, die durch Sättigung der Valenzen in 1,3 mit HCl und der Valenzen 2,4 untereinander entstehen. Zu diesem Reaktionstyp können z. T. auch die beim Styrol erhaltenen Dien-Reaktionen gerechnet werden:



A. Quilico und L. Panizzi, Florenz: „Die Aldehyde des Isoxazols.“

Weil die Isoxazolcarbonsäuren die am leichtesten zugänglichen Derivate dieser Reihe darstellen, wurde ihre Reduktion zu Aldehyden mit verschiedenen direkten und indirekten Methoden untersucht. Von letzteren lieferte die Reduktion (mit SnCl<sub>4</sub> und HCl in ätherischer Lösung) der Phenylimid-

chloride (II), die leicht aus den Aniliden (I) mit  $\text{PCl}_3$ , nach dem Schema:



erhalten werden, befriedigende Ergebnisse.

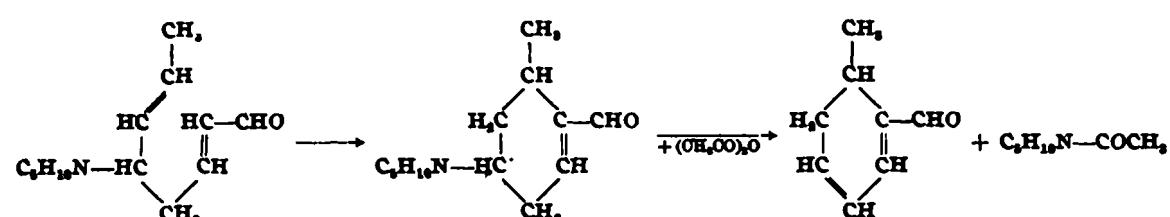
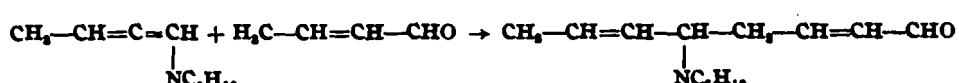
Die Reduktion der Phenylimidchloride der Isoxazolreihe nimmt einen etwas anderen Verlauf als in der Benzolreihe; neben den Schiff'schen Basen (III) werden nämlich in wechselnder Menge, je nach der untersuchten Verbindung und den experimentellen Bedingungen, auch Isoxazolamine (V) erhalten, die einen ausgesprochen basischen Charakter zeigen und in normaler Weise nitrosierbar sind. Die Isoxazolaldehyde (IV), die durch saure Hydrolyse der Schiff'schen Basen gewonnen werden, sind flüssige oder feste, leicht schmelzende Verbindungen, die mit Wasserdampf flüchtig sind und einen charakteristischen aromatischen, unangenehmen Geruch besitzen. Sie reagieren in normaler Weise mit p-Nitrophenylhydrazin, Hydroxylamin, Semicarbazid, alkalischem Bisulfit und geben die Angelische Reaktion des Nitroxyls.

W. Langenbeck, Greifswald: „Die Synthese von Polyenaldehyden als Hauptvalenz-Katalyse.“ (Nach Versuchen mit O. Gödde.)

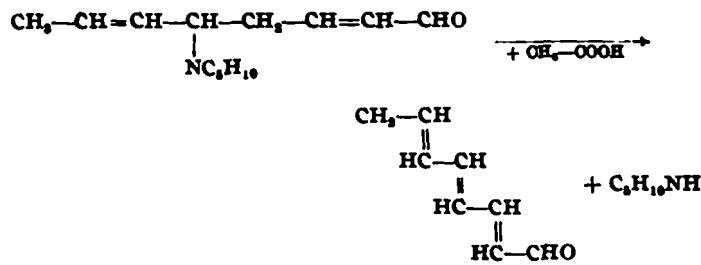
Die Kondensation von Aldehyden mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen bei Gegenwart von Piperidin verläuft nach Knoevenagel über definierte Aldehyd-Piperidin-Verbindungen. Später hat Dillhey an einem besonderen Fall den Mechanismus der Katalyse vollständig aufklären können. Die Kondensation von Benzaldehyd mit Dibenzylketon gibt mehrere hauptvalenzmäßige Zwischenstoffe. Piperidin ist nach der Bezeichnungsweise von Langenbeck ein Hauptvalenz-Katalysator.

Eine der wichtigsten Anwendungen der Knoevenagelschen Kondensation ist die Vereinigung mehrerer Moleküle Crotonaldehyd oder Methylbutenal zu Polyenaldehyden (R. Kuhn, F. G. Fischer, K. Bernhauer u. a.). Die Reaktion macht Stoffe zugänglich, die den höheren Fettsäuren und den Isoprenabkömmlingen nahestehen. Ihre Anwendung hat neuerdings zur Synthese des Vitamins A geführt. Es ist deshalb wichtig, den Mechanismus der Katalyse kennenzulernen, um möglicherweise ihre Ausbeute verbessern zu können.

Da Zwischenstoffe bei der Katalyse nicht abzufangen sind, untersucht man zweckmäßig, welche Verbindungen dafür in Frage kommen und prüft sie dann auf ihre Reaktionsfähigkeit. Nach Mannich u. Mitarb. vereinigen sich Piperidinsalze mit Crotonaldehyd zu 1-Piperidino-3-methyl-allen. Die Verbindung erwies sich nun als Katalysator ebenso wirksam wie Piperidin selbst. Sie gab mit Aldehyden feste Hauptvalenzverbindungen, die sich bei Gegenwart von Essigsäure und Essigsäureanhydrid zu Polyenaldehyden zersetzen. Acetaldehyd lieferte Hexadienal, Crotonaldehyd nur Dihydro-o-tolyaldehyd. Das Ergebnis ist so zu verstehen, daß das primäre Additionsprodukt durch eine Art Ionenumlagerung den Sechsring schließt:



Unter den Bedingungen der Katalyse erscheint neben Dihydro-o-tolyaldehyd das Oktatrienal, das wahrscheinlich die trans-Verbindung ist. Es wird also, da von vornherein Essigsäure zugegen ist, das Piperidin aus dem primären Additionsprodukt sofort abgespalten, bevor noch die Gesamtmenge den Ring schließen kann.



Mit der Deutung des Reaktionsverlaufs als Hauptvalenz-Katalyse stehen alle beobachteten Tatsachen in Übereinstimmung, z. B.:

1. Piperidino-methyl-allen wirkt als Katalysator ebenso rasch wie Piperidin selbst. Die Ausbeute an Oktatrienal ist dabei sogar besonders gut.
2. Als Nebenprodukt der Piperidinkatalyse wird stets Dihydro-tolyaldehyd erhalten, besonders dann, wenn man mit nur geringem Säurezusatz arbeitet (Bernhauer).
3. Mit tertiären Basen entsteht kein oder nur sehr wenig Oktatrienal oder Dihydrotolyaldehyd.
4. Der Katalysator Piperidin wird bei der Reaktion rasch verbraucht. Das erklärt sich aus der Polymerisationsneigung des Zwischenstoffes Piperidino-methyl-allen.

U. Sborgi, Mailand: „Die geochemische Bedeutung der Edelgase in den natürlichen Gasen und insbesondere in den vulkanischen Gasen.“

In vulkanischen Gasen, wenigstens in vielen Gruppen vulkanischer oder magmatischer Gase, gilt die Regel von Mourau und Lepape nicht allgemein, sondern ihre Gültigkeit ist geradezu eine Ausnahme. Die Regel gilt für die große Mehrzahl der Quellengase und der (trocknen) Bodengase (Petroleumgase, Grubengase u. a.); für die vulkanischen und magmatischen Gase ist sie zwar nicht allgemein gültig, gibt jedoch eine Richtlinie, weil sich wenigstens in erster Annäherung sagen läßt, daß das vorhandene Argon ein Maßstab für den darin enthaltenen „rohen“ Stickstoff bildet, indem der übrige Stickstoff von sekundärer Bedeutung ist. Das Verhältnis A/N, kann sich ändern, weil der Stickstoff Verbindungen eingeht, und daher kann natürlich auch der Fall eintreten, daß man eine lokale „innere“ Atmosphäre antrifft, der der Stickstoff gerade entzogen worden ist, so daß eine Anreicherung an Argon im Vergleich zur gewöhnlichen äußeren Atmosphäre stattfindet. In diesem Falle, der bei einigen Gasproben des Kilauea vorzuliegen scheint, bisher aber bei italienischen magmatischen Gasen niemals angetroffen ist, würde das Argon ein Maß für den ursprünglich vorhandenen rohen Stickstoff abgeben. Bei der Analyse natürlicher Gase sind somit folgende 2 Punkte von größter Wichtigkeit: Es muß mit Methoden und Apparaten gearbeitet werden, die soweit als möglich Luftverunreinigungen ausschließen oder wenigstens,

wenn diese unvermeidbar sind, ein Maß für die Verunreinigungen liefern; 2. es sollten nach Möglichkeit stets die Edelgase bestimmt werden, besonders die Verhältnisse He/A, A/N, Kr/A, die die größte geochemische Bedeutung haben.

M. Murgier u. E. Darmois, Paris: „Wirkung von Natriumborat auf Glucose und Xylose.“

Untersuchung des Drehungsvermögens der Gemische ergibt, daß sich die Borsäure mit beiden Osen nur in verschwindend kleinem Umfange verbindet. Dagegen erhält man wohl charakterisierte Verbindungen mit dem Borat NaBO<sub>2</sub>. Werden verschiedene Boratmengen mit einer bestimmten Ose-Menge gemischt, so stellt sich nach einer Mutarotation das Drehungsvermögen auf einen von der reinen Ose sehr verschiedenen Wert ein. Zur Ermittlung der Formel der entstehenden Verbindung werden aquimolare Ose- und Boratlösungen in wechselnden Mengen gemischt; die Verbindung entspricht derjenigen Mischung, die die größte Abweichung gegenüber der Additivität zeigt. Es ergibt sich so für die Verbindungen der Glucose und Xylose die Zusammensetzung: Glucose + 2NaBO<sub>2</sub>, bzw. Xylose + NaBO<sub>2</sub>. Beim Ansäuern der Lösungen wird Glucose in Freiheit gesetzt. Die Untersuchung ihrer Mutarotation zeigt, daß die gebundene Glucose wahrscheinlich die Furanform x ist. Ebenso sollte die Xylose in der gewöhnlichen Form x vorliegen.

W. Erber, Freiburg: „Über die Auflösung von Silber und Jodsilber in Jodwasserstoffsäure.“

Die Lösungsgeschwindigkeit von Silberblech in hochkonzentrierter Jodwasserstoffsäure (5—10,3 n) wird gemessen (H<sub>2</sub>-Entwicklung) und ihre Abhängigkeit von folgenden Faktoren untersucht: 1. Rührung (ist von sehr geringem Einfluß); 2. Temperatur (der Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 35° ist 5,5% je Grad; T. K. der normalen Diffusion etwa 3%, T. K. der chemischen Reaktionen 7—11%); 3. Beschaffenheit der Oberfläche und Reinheit des Metalls sind von überraschend geringem Einfluß; 4. J-Gehalt und 5. AgJ-Gehalt der angreifenden Lösung sind praktisch ohne Wirkung; 6. HJ-Gehalt ist von starker Einfluß, drückt der Reaktion ihren Stempel auf (Verdünnung der Säure von 10,3 n auf 8,0 n erniedrigt die Geschwindigkeit auf den 20. Teil, bei weiterer Verdünnung auf 6,0 n sinkt sie fast auf Null).

Die Reaktion verläuft ohne Induktionsperiode.

Die Summe der Beobachtungen läßt den Schluß zu, daß die gemessene Geschwindigkeit nicht die einer reinen Diffusion ist, sondern daß die chemische (elektrochemische) Reaktion an der Metalloberfläche zeitbestimmend ist. Die Rechnung bestätigt dies: mit plausiblen Annahmen über die Diffusionskoeffizienten und die Dicke der anhaftenden Schicht erhält man 100fach höhere Werte für die Lösungsgeschwindigkeit als die schnellsten gemessenen.

Es könnte weiterhin vermutet werden, daß der starke Abfall der Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung von einer AgJ-Bedeckung der Silberoberfläche herrührt. Um diese Frage zu klären, wurde die Löslichkeit von AgJ in HJ-Lösungen bestimmt; die Löslichkeit steigt bei HJ-Gehalten > 1,5 n sehr steil an, 1 l gesättigte HJ-Säure nimmt 1,5 kg AgJ auf. Ferner wurde die L.G. von AgJ (definierte Oberfläche) gemessen. Sie stimmt gut mit der aus dem Diffusionsgesetz berechneten überein und ist noch in stark verdünnter Säure (z. B. 4 n) sehr hoch. Das Auflösungsverhalten des Ag läßt sich mithin nicht durch Bedeckung durch AgJ erklären.

J. J. Trillat, Besançon: „Eine neue Methode für die Untersuchung der Adsorption und ihre Anwendungen.“

Die Methode beruht darauf, photographisch mit Hilfe einer Grenzflächenwaage die zeitlichen Veränderungen der Grenzflächenspannung zwischen 2 Flüssigkeiten zu verfolgen, von denen eine polare Moleküle enthält, die nach der Gibbschen Regel an der Grenzfläche adsorbiert werden. Der Apparat, der vollkommen automatisch arbeitet, liefert Kurven, die in jedem Falle die Adsorptionsgeschwindigkeit und die zum Gesamtaufbau der Übergangsschicht erforderliche Zeit darstellen. Die Kurven können mathematisch ausgewertet werden, und die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den gefundenen Werten ist sehr gut. Die neue Methode ermöglicht zahlreiche theoretische und praktische Anwendungen: 1. Außerordentlich empfindliche analytische Bestimmungen, z. B. der Acidität von Schmierölen; 2. Definition und genaue Messung der Schlüpfrigkeit von Schmiermitteln; 3. Untersuchung der

selektiven Adsorption bestimmter, in Schmierölen enthaltener Moleküle in Berührung mit Metallen und Messung der Dicke des Adsorptionsfilms sowie des Einflusses der Filtration durch Papier oder Baumwolle, der Dauer der Lagerung, des Raffinationsgrades und der künstlichen Alterung oder der Alterung im Motor auf die Zusammensetzung des Öles; 4. Veränderung der Schlüpfrigkeit mit der Temperatur; 5. Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche der Cellulose; 6. vergleichende Untersuchung der Adsorption gewöhnlicher, nitrierter und acetylierter Baumwolle in Beziehung zum elektrischen Moment der esterifizierenden Gruppen usw.

W. Swietoslawski, Warschau: „Apparat zur Beobachtung der kritischen Erscheinungen im stationären Zustande.“

Vortr. beschreibt die Grundzüge der Konstruktion eines Apparates, der es gestattet, die untersuchte Substanz die gewünschte Zeit hindurch im kritischen Zustand oder in einem Zustand nahe dem kritischen Zustand zu halten, ferner die Konstruktion eines Differentialapparates, mit dem die kritischen Erscheinungen untersucht und mit denjenigen, die dem kritischen Zustand vorangehen oder ihm folgen, verglichen werden können.

K. Fredenhagen, Greifswald: „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen unter Einbeziehung der Lösungskräfte“<sup>12)</sup>.

Die Theorie der Lösungen wurde von van 't Hoff und M. Planck zur Erklärung der Raoult'schen und der Pfefferschen Beobachtungen entwickelt. Unbefriedigend blieb, daß das Lösungsmittel in ihr nur die Rolle eines leeren Raumes spielt. Den von van 't Hoff wie den von Planck verfolgten Gedankengängen wird man auch heute noch beistimmen, bis auf je einen Punkt, der einer Abänderung bedarf und dessen Richtigstellung der Theorie der Lösungen ein weitgehend verändertes Gesicht verleiht.

Van 't Hoff versuchte, zur Begründung seiner Gas- oder Überdrucktheorie des osmotischen Druckes bei Gasen eine analoge Erscheinung herbeizuführen. Er wählte hierbei jedoch einen Vermischungsvorgang, bei dem keine Dampfdruckerniedrigung eintritt und der bei richtiger Deutung zu der Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes führt.

Planck andererseits hat der Tatsache, daß das Raoult'sche Gesetz auch bei wäßrigen Salzlösungen gültig ist, bei denen der Vermischungsvorgang mit erheblichen Energie- und Volumenänderungen verbunden ist, durch den mit Vorbehalt ausgesprochenen Ansatz Rechnung zu tragen versucht, daß in verdünnten Lösungen nur der gelöste Stoff, nicht aber das Lösungsmittel derartige Änderungen erfährt. Ein solcher Ansatz ist zwar formal, nicht aber physikalisch zulässig und durch den folgenden zu ersetzen:

$$U_{Lx} = (n_0 - xn_1)u_0^0 + n_1u_{AxB}; \quad V_{Lx} = (n_0 - xn_1)v_1^0 + n_1v_{AxB}$$

der dem Umstand Rechnung trägt, daß Energie- und Volumenänderungen des gelösten Stoffes B mit solchen des Lösungsmittels A verbunden sein müssen. Für  $x = 0$  ergibt dieser Ansatz für die Dampfdruckerniedrigung das Raoult'sche Gesetz

$\frac{n_1}{n_0 + n_1}$ , für  $x = 1$  dagegen den Ausdruck  $\frac{n_0}{n_1}$ , der für sehr verdünnte Lösungen in den ersten übergeht. Dieser Ansatz gibt weiter eine Erklärung für das Zustandekommen der Lösungskräfte und die nötigen Ansätze zu ihrer Berechnung.

J. Lange, Jena: „Ionenpolymerisation in starken Elektrolyten“<sup>13)</sup>.

Es werden erstmalig die Beträge der van der Waalschen Anziehungskräfte in starken Elektrolyten zwischen gleich- und entgegengesetzt geladenen Ionen nebeneinander ermittelt. Dies geschieht auf Grund von Präzisionsmessungen des Gefrierpunkts und der Leitfähigkeit an wäßrigen Lösungen von einigen Hundertstel Normalität verschiedener Elektrolyte.

Als Maß für die Attraktionskräfte werden Assoziations- und Polymerisationsgrade eingeführt, die sich auf die Bildung von Ionenpaaren aus entgegengesetzt geladenen Ionen bzw.

<sup>12)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 28 [1937].

<sup>13)</sup> Vgl. Lange u. Herre, Z. physik. Chem. Abt. A. 181, 329 [1938].

von Polymerisaten aus gleichgeladenen Ionen beziehen. Diese Zahlen können mit einem absoluten Fehler von  $\pm 3\%$  angegeben werden.

Die Polymerisation ist bei gewissen organischen Ionen wie Pikrat, Methylenblau und anderen schon in  $\frac{1}{100}$  Lösungen so groß, daß sie das gesamte Bild beherrscht, und ist bei mittleren organischen Ionen immerhin etwa halb so stark wie z. B. die Bildung von Neutralmolekülen bei der Jodsäure. Da die Bildung von Polymerisaten aus gleichgeladenen Ionen entgegen der Coulombschen Abstoßung erfolgt, kann sie nur auf quantenmechanische Kräfte zurückgeführt werden.

Die Verhältnisse werden an einem systematisch ausgewählten Material von Elektrolyten und Nichtelektrolyten im einzelnen untersucht, und es ergibt sich, daß das individuelle Verhalten von Lösungen in erster Linie auf Dipol- und Dispersionskräften beruht, die sowohl zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel als auch zwischen den gelösten Molekülen untereinander wirksam sind.

K. Braß, Prag: „Zusammensetzung und Aufbau der Chromverbindungen von Salicylsäureazofarbstoffen.“

Nach früheren Untersuchungen<sup>14)</sup> enthalten die Chromverbindungen einiger Salicylsäureazofarbstoffe stets auf 2 Salicylreste 1 Atom Chrom und sind als Komplexverbindungen des koordinativ 6wertigen Chroms aufzufassen. Untersuchung der Chromverbindungen von solchen Salicylsäureazofarbstoffen, die in o-Stellung zur Azogruppe substituiert sind, die sulfuriert sind und die Schwefel in sulfidischer Bindung enthalten, ergab eine verschiedene Zusammensetzung, die sich nicht in die früher erkannte Gesetzmäßigkeit einreihen. Bei den Substituenten Chlor und Methoxyl wurde eine teilweise Verdrängung des Halogens bzw. Aufspaltung der Methoxylgruppe festgestellt. Die Chromverbindung der Azosalicylsäure aber entsprach im Aufbau und in der Zusammensetzung (2 Salicylsäurereste, 1 Atom Chrom) der Erwartung; dieselbe Zusammensetzung hatte auch die Kobaltverbindung eines weiteren Salicylsäureazofarbstoffes, d. h. es war auf 2 Salicylsäurereste 1 Atom Kobalt vorhanden. Daß auch die Azogruppe an dem komplexen Aufbau der Chromverbindungen von Salicylsäureazofarbstoffen beteiligt ist, ergab schließlich die Untersuchung der Chromverbindung der 4,4'-Dioxystilben-3,3'-dicarbonsäure.

R. Malachowski, Lemberg: „Über die Reaktionsweisen des Carbonylcyanids.“

Carbonylcyanid CO(CN), schließt sich in seinem chemischen Verhalten im großen und ganzen dem Phosgen an und ist ein sehr wirksames Mittel zur Einführung des Formylrestes. In diesem Sinne reagiert Carbonylcyanid mit primären und sekundären Aminen, mit Hydroxylverbindungen und sogar mit Säureanhydriden. In einigen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Dimethylaniolin, reagiert jedoch Carbonylcyanid in anderer Weise als Phosgen, indem bei dieser Reaktion die Cyanreste nicht ausgetauscht werden, sondern eine Kondensation unter Beteiligung der Carbonylgruppe stattfindet. Eine eigenartige Verwendung von Carbonylcyanid besteht in der Synthese von Deuteriumcyanid. Im Vergleich mit HCN liegt der Kp. der isotopen Verbindung um 0,115° und der Fp um 0,75° höher;  $d_4^{15} = 0,7198$  (HCN:  $d_4^{15} = 0,6946$ ).

L. Holzapfel, Berlin: „Einfluß des Lösungsmittels auf Aggregation und Desaggregation organischer Kolloide bei tiefen Temperaturen“<sup>15)</sup>.

Im Zusammenhang mit den Aggregations- und Desaggregationserscheinungen von lyophilen und lyophoben organischen Kolloiden unter dem Einfluß tiefer Temperaturen, die in zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Methoden von Nord u. Mitarb. festgestellt worden waren, wurde dieser Vorgang an sog. Eiweißmodellkörpern wie Polyacrylsäure und Polyacrylsäure-estern in verschiedenen Konzentrationen unter der Einwirkung tiefer Temperaturen in polaren und nichtpolaren anorganischen und organischen Lösungsmitteln untersucht, wobei als Methode die photometrische Auswertung von Lösungsspektren diente.

Es hat sich ergeben, daß homöopolare Kolloide in nichtpolaren Lösungsmitteln unter der Einwirkung tiefer Tempe-

raturen nur Aggregation, homöopolare in polaren Lösungsmitteln eine z. T. in Aggregation übergehende Desaggregation, und daß heteropolare Kolloide in polaren Lösungsmitteln sowohl Aggregation als auch Desaggregation aufweisen.

A. Quartaroli u. O. Belfiori, Cagliari: „Einfluß des Films auf das chemische und elektrochemische Verhalten des Aluminiums.“

Nach Untersuchungen mit reinstem Aluminium ist der Film die unerlässliche Voraussetzung für den Eintritt elektrostatischer Polarisation (z. B. Unangreifbarkeit durch HCl). Wird der Film durch Natronlauge vollkommen entfernt, so reagiert das Metall während 15–20 min mit n-HCl, d. h. während der Zeit, die erforderlich ist, um wieder einen Film aufzubauen, der die Polarisation ermöglicht. Nach der Natronlaugebehandlung reagiert es nämlich nicht mit n-HCl, wenn es 15 min in Wasser gehalten wird. Technisches Aluminium, das durch Natronlauge von dem Oberflächenfilm befreit worden ist, erfährt beim Einbringen in n-HCl einen raschen Angriff, der in gewissem Grade ein Gegenstück zur Inkubationsperiode darstellt, weil er den stationären Zustand des Angriffs mit abnehmbarer Geschwindigkeit erreicht. Dies beweist, daß der stationäre Zustand nicht der Entblößung des Metalls entspricht, sondern einem Film verminderter Dicke, der aus dem Gleichgewicht zwischen der auflösenden Wirkung der Säure und dem Wiederaufbau durch das Wasser hervorgeht. Die Untersuchungen über die elektrochemische Verdrängung von Hg oder Cu durch Al zeigen, daß je nach der Vorbehandlung des Stückes keine Abscheidung eintritt, oder das Edelmetall den Film durchsetzen kann, ohne das bloße Metall zu erreichen, oder auch in einigen lokalisierten Zonen das bloße Metall erreichen kann.

K. Hrynakowski u. F. Adamantis, Posen: „Das Verhalten der Aminogruppe in Systemen fest-flüssig organischer Komponenten.“

Das Verhalten von Aminen in einer Reihe von Zweistoffsystemen mit organischen Verbindungen wurde untersucht, und zwar wurde der Einfluß von neu eingeführten Gruppen, sowie ihre Stellung im Benzolkern, auf die Aktivität der Verbindung festgestellt. Die Bindung der erhaltenen Molekülverbindungen von Aminen mit Phenolen läßt sich durch die Lewis-Langmuirsche Theorie erklären; ein sog. „einsames Elektronenpaar“ des N-Atoms wird dem H-Atom einer OH-Gruppe erteilt. Phenol und die drei isomeren Dioxybenzole bilden mit Aminen Verbindungen, wenn die NH<sub>2</sub>-Gruppe nicht durch Einführung von Substituenten zu sehr geschwächt ist, wie im Acetanilid und Hydrazobenzol; meta-Dioxybenzol weist die größte Aktivität auf. Die 3 isomeren Kresole verhalten sich wie die Phenole, der Einfluß der CH<sub>3</sub>-Gruppe auf die Aktivität der OH-Gruppe ist gering. In Systemen mit den drei isomeren Nitrophenolen ist der Einfluß der Stellung der NO<sub>2</sub>-Gruppe zur OH-Gruppe besonders deutlich. Bei o-Stellung wurde keine Verbindung erhalten, bei m-Stellung ist die Aktivität schon größer (Verbindungen 1 : 1), bei p-Stellung am größten (mit p-Tolidin 2 Verbindungen). Systeme mit Benzoesäure und Salicylsäure beweisen die größere Aktivität der OH-Gruppe im Vergleich zur COOH-Gruppe. In Systemen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol ist die  $\beta$ -Stellung aktiver. Diäthylbarbitursäure zeigt Affinität sowohl gegenüber Phenolen als auch gegenüber Aminen.

F. Fichter, Basel: „Elektrolyse von Gemischen von Alkylnitraten mit fettsaurer Salzen.“

Die Elektrolyse von Gemischen fettsaurer Salze mit Alkalinitraten führt zur Bildung von Alkylnitraten und Glykolnitrat. Beide Arten von Estern leiten sich vom einfachen oder verdoppelten Kohlenwasserstoffrest der Fettsäure ab. Der Bau der erhaltenen Stoffe sowie die Analogie dieser Glykoldinitratsynthese mit derjenigen von V. Oehman (Einführen von Äthylen in elektrolysierte Salpetersäure) beweist, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein Zwischenglied der Reaktion sind. Dies wird dadurch bestätigt, daß diejenigen Säuren, die bei der Elektrolyse ohne Nitratzusatz die höchste Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen liefern, auch die höchsten Ausbeuten an Alkylnitraten und Glykolnitrat ergeben. Die Bildung der einfachen und synthe-

<sup>14)</sup> Vgl. Braß u. Wittenberger, Maschr. Text.-Ind. 50, 241 [1935].

<sup>15)</sup> Vgl. auch Holzapfel u. Nord, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1217 [1938].

tischen Alkylnitrate und Glykoldinitrate ist völlig unabhängig von der Kolbeschen Kohlenwasserstoffsynthese, die bei den Säuren mit gesättigter Kette, unbeeinflußt durch die Gegenwart der Nitrate, den Hauptanteil des Stromes beansprucht. Die Alkylnitrate mit dem monomeren Kohlenwasserstoffrest entstehen durch Addition der Alkene an  $\text{HNO}_3$ ; die Alkylnitrate mit verdoppeltem (oder verdreifachtem) Kohlenwasserstoffrest entstehen durch Addition der Alkene an Alkylnitrate oder durch ein gleichzeitiges Zusammentreffen von 2 oder mehr Molekülen Alken mit einer Molekel Salpetersäure, wobei das  $\beta$ -Kohlenstoffatom, von der Nitratgruppe aus gerechnet, als Bindungsort bevorzugt wird. Ähnliche Synthesen vollziehen sich auch durch Addition von Alkenen an die als Nebenprodukte der Kolbeschen Synthese stets in kleiner Menge auftretenden Ester der Fettsäure; derartige Synthesen verlaufen jedoch mit viel geringerer Ausbeute als bei den Alkylnitraten und sind erst von der Capronsäure aufwärts nachweisbar. Die Glykoldinitrate bilden sich aus den Alkenen durch Addition von  $\text{NO}_2$ -Gruppen, sei es infolge eines Zusammenwirkens von  $\text{HNO}_3$  und atomarem Sauerstoff, sei es infolge des Auftretens von Dinitrylperoxyd an der Anode. Die Glykoldinitrate von höherer Kohlenstoffzahl entstehen durch gleichzeitiges Zusammentreffen von 2 Molekülen Alken mit 2 Molekülen  $\text{HNO}_3$  unter Oxydation (oder von 2 Molekülen Alken mit einer Molekel Dinitrylperoxyd), wobei wieder die zur Nitratgruppe  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatome als Bindungsort bevorzugt werden.

R. Dubrisay, Paris: „Chemische Reaktionen zwischen wenig flüchtigen Körpern im Hochvakuum.“

Die bekannte Schwärzung von Ag, Cu oder Hg läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden hervorbringen, wenn man in einem geschlossenen Rohr ein Stück Metall über Schwefel bringt und weitgehend evakuiert. Dies beruht nicht nur auf der Steigerung der Sublimations- und Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels im Vakuum, sondern auch auf der Entfernung der an der Metallocberfläche adsorbierten Gaschicht. Diese Beobachtungen können zur Messung oder wenigstens zum Vergleich der Dampfdrucke weniger flüchtiger Körper benutzt werden. Ein Näherungswert für den Sublimationsdruck des Schwefels bei gewöhnlicher Temperatur wird so angegeben.

G. F. Hüttig, Prag: „Die Zustände der aus einzelnen Oxyden und deren stöchiometrischem Gemisch bestehenden Katalysatoren, erläutert an dem System Zinkoxyd-Eisenoxyd“<sup>11)</sup>.

Die allgemeine Fragestellung, die Untersuchungsmethoden, die verschiedenen Arten der Aktivierung u. a. werden dargelegt. — Beim Zinkoxyd verändern sich bei allmählich ansteigendem Erhitzen die besser adsorbierenden Stellen (aktive Zentren) schon unterhalb 500°, bei 500—600° findet eine Umgruppierung (Stabilisierung, Ausheilung der Fehler) der in der Oberfläche befindlichen Moleküle statt, bei 1000° tritt eine Rekristallisation der Gesamtaggregate ein. — Die Vorgänge in einem Eisenoxydpräparat werden in 6 Lebensabschnitte eingeordnet, wobei die Oberflächen- und Innendiffusion und der schließliche Übergang in ein grobdisperses, aus gesunden Kristallen bestehendes Aggregat die Hauptmerkmale sind. Die Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen hat den Charakter einer für das Eisenoxyd kennzeichnenden Naturkonstante. — Die große Anhängigkeit der Zustände eines Mischkatalysators von der Art der Vermischung der beiden Komponenten wird durch Versuchsergebnisse belegt. Aus den Veränderungen der Röntgenogramme, der magnetischen Suszeptibilitäten, der Capillarvolumina verschieden Durchmessers, der Qualität und Quantität der sorbierenden Stellen verschiedener Art, der katalytischen Wirksamkeit u. a. bei Gemischen  $1\text{ZnO}:1\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wird das Wesen solcher Vorgänge abgeleitet. — Bei Gemischen von  $\text{ZnO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in wechselndem Mischungsverhältnis tritt ein homöopathischer Effekt auf.

L. Hackspill und Lambert van Altena, Paris: „Die Verbindung des Caestums mit Eisenoxyd und die Synthese des Glyoxals.“

Caesiumoxyd und CO verbinden sich selbst unterhalb 0° und bei verminderter Druck. Das erhaltene Produkt hat die

Bruttoformel  $\text{COCs}$ , ist mindestens bis 250° beständig und gibt keine explosive Reaktion mit Wasser, wie es bei den Verbindungen der gleichen Gruppe der Fall ist, die von Joannis mit K und Na gewonnen wurden. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren liefert  $\text{COCs}$  Glyoxal.

W. A. Roth, Erika Börger, A. Bertram u. H. Siemonsen, Braunschweig: „Die Bildungs- und Lösungswärmen von  $(\text{HCl})$ ,  $(\text{HBr})$ ,  $(\text{HJ})$ .“

Die Bildungswärmen der gasförmigen Halogenwasserstoffe sind nicht so genau bekannt, wie meist angenommen wird. Nimmt man für  $(\text{HCl})$  den Wert +21,89 kcal an, so wird die Bildungswärme von  $(\text{HBr})$  +8,3, diejenige von  $(\text{HJ})$  —6,24. Für  $(\text{HBr})$  liegen nur die alten und recht indirekten Messungen von Julius Thomsen vor, dessen Ergebnis uns zu hoch erschien, da der Wert aus der Kurve Bildungswärme aus den gasförmigen Elementen—Ordnungszahl stark herausfällt. Wir maßen etwas direkter (Einleiten von Chlor in  $\frac{1}{4}$   $\text{HBr}$ -Lösung, Lösen von flüssigem Brom in der Endlösung, Lösen von  $\text{HCl}$ -Gas in  $\text{HBr}_{aq}$ ). Das Resultat ist auffallend klein: +3,6, kcal bei 20° und konstantem Druck; die Unsicherheit beträgt etwa 0,2 kcal, weil die Bestimmung der Lösungswärme von  $(\text{HCl})$  in  $\text{HBr}_{aq}$  große analytische Schwierigkeiten macht. Für dampfförmiges Brom errechnet sich +7,5 kcal, und dieser Wert paßt genau in Kurve Bildungswärme—Ordnungszahl.

Die Lösungswärmen der drei gasförmigen Halogenwasserstoffverbindungen wurden in sehr verdünnten Lösungen mit Thermoelementen bestimmt (zum Teil schon veröffentlicht). Die vielfach angenommene lineare Beziehung  $Q_m = a - b/\sqrt{m}$  gilt für keine der drei Säuren in großen Verdünnungen, vielmehr fallen sämtliche Lösungswärmen in kleinen Verdünnungen stark ab, was theoretisch zunächst nicht zu erklären ist.

H. Schmid, Wien: „Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenprodukte“<sup>12)</sup>.

Die kinetische Methode der Substitution beruht darauf daß Zwischenprodukte, die wegen ihrer sehr kurzen Lebensdauer einer direkten Untersuchung unzugänglich sind, durch Einführung bestimmter Atomgruppen weitgehend stabilisiert werden. Substitution in Zwischensubstanzen erfolgt in der Weise, daß die Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen durchgeführt wird. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen wird in üblicher Weise der Mechanismus der Bildung des stabilisierten Zwischenproduktes abgeleitet und aus der Analogie mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion mit unsubstituierten Ausgangsstoffen auf Zusammensetzung und Bildungsweise der besonders kurzlebigen Zwischensubstanz geschlossen. Die Methode wird bei der Nitrit-, Chlor- und Bromionkatalyse der Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf Ammoniumion und auf Aniliniumion angewandt. Die zeitbestimmende Reaktion für den Umsatz des Ammoniumions mit  $\text{HNO}_3$  ist die Bildung des kurzlebigen  $\text{N}_3\text{H}^+$ -Ions aus undissoziiertem Ammoniumsalz und  $\text{HNO}_3$ .

G. Dupont und R. Dulou, Paris: „Über die Pyrolyse des Pinens.“

#### „I. Die Pyronene.“

Mit Hilfe der Raman-Spektren wurden unter den Produkten der Pyrolyse des Pinens bei etwa 350° zwei neue Kohlenwasserstoffe,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyronen, aufgefunden, die fast 50% der Pyrolyseprodukte ausmachen. Das gemeinsame Gerüst dieser Pyronene wird durch spektrographische Identifizierung ihrer Tetrahydroverbindungen mit Tetramethyl-1,2,3,4-Cyclohexan festgestellt.

#### „II. Formel der Pyronene.“

Für das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyronen wurden die Formeln (I) und (II) abgeleitet:



<sup>11)</sup> Vgl. a. Schmid, Katalysen der Diazotierung, diese Ztschr. 50, 615 [1937].

Die Lage der Doppelbindung wurde nach 2 Methoden festgestellt: 1. Dien-Verbindung mit dem Methyläther der Acetylendicarbonsäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes, die beim  $\alpha$ -Pyronen Trimethyläthylen und Methyl-3-ortho-phthalsäure, beim  $\beta$ -Pyronen Methylpropen und Dimethyl-3,4-ortho-phthalsäure liefert; 2. Dien-Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthochinon, Oxydation des Reaktionsproduktes und Pyrolyse. Diese Reaktionsfolge führt beim  $\alpha$ -Pyronen zum Methyl-1-anthrachinon, beim  $\beta$ -Pyronen zum Dimethyl-1,2-anthrachinon. Ein Schema für den Verlauf der Pyrolyse des Pinens wird angegeben. Einige untersuchte Eigenschaften der Pyronene sind mit den aufgestellten Formeln im Einklang, insbesondere die Dien-Synthesen mit Acrolein und Maleinsäure-anhydrid.

R. Delaby und E. Dupin, Paris: „Oxydation des Myrcens durch Selenigsäureanhydrid.“

Bei der Oxydation von Myrcen  $C_{10}H_{16}$  mit Selendioxyd wurde die Bildung folgender Produkte nachgewiesen: 1. Ein Aldehyd  $C_{10}H_{14}O$ , Myrcenal, verunreinigt durch kleine Mengen Ketone, Myrcenone; das Semicarbazon und das Dinitrophenylhydrazone des Myrcenals wurden hergestellt. Die Aldehydnatur der Verbindung wurde durch Oxydation zu einer Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bewiesen. Der Grad der Ungesättigung ist derselbe wie beim Myrcen, die Konjugation von 2 Äthylenbindungen wurde durch die Jodzahlen, die Reaktion von *Diels* und *Alder*, die Ozonisation gezeigt und durch das Raman-Spektrum bestätigt. 2. Alkoholderivate  $C_{10}H_{16}O$ , die Myrcenole. Das eine davon entspricht dem Myrcenal, weil es bei Oxydation mit Selenigsäureanhydrid in diesen Aldehyd übergeht. Es liefert einen Essigsäureester und einen kristallisierten Allophansäureester, die Erhaltung des Myrcengerüsts wird auf demselben Wege bewiesen wie beim Myrcenal. Der andere, höher siedende Alkohol entsteht vielleicht durch Allyl-Propenyl-Umlagerung eines primär entstandenen sekundären Myrcenols.

R. Schwarz, Königsberg: „Neuartige Verbindungen des Siliciums“<sup>10)</sup>.

W. Eitel, Berlin: „Über das System  $CaO-CaF_2-CaSiO_4$ “<sup>11)</sup>.

L. Rolla, Genua: „Methode zur vollständigen Reinigung des Gadoliniums.“

Anwendung der Methode, die auf der fraktionierten Kristallisation der Benzolsulfonate beruht, auf eine sehr große Menge Terbium- und Yttriumerde aus einer Tonne technischen Didyms führte zu Gadolinium-Kopf-Fraktionen hohen Reinheitsgrades. Dieses Material wurde von *Mazza* und *Botti* für Messungen der magnetischen Suszeptibilität benutzt. Kleine Mengen Samarium und Europium, die spektrographisch nachweisbar sind, aber mit den klassischen Methoden nicht entfernt werden können, können rasch mit Hilfe der Reduzierbarkeit der Sulfate fortgeschafft werden. Die Extraktion mit Sr-Amalgam wurde nach der Methode von *Noddack* durchgeführt, und der Fortschritt der Reinigung wurde durch Beobachtung der Molekülspektren, die mit der Anordnung von *Piccardi* erhalten wurden, sowie röntgenographisch verfolgt. An solchem Material hat *Hevesy*, Kopenhagen, Messungen der induzierten Radioaktivität bei Neutronenbombardement ausgeführt.

W. Klemm, Danzig: „Untersuchungen über die Chalkogenide des Vanadins und ihre Beziehungen zu den Chalkogeniden der übrigen Übergangselemente.“

Mit E. Hoschek wurden präparativ erstmalig die Selenide des Vanadins durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf  $V_2O_3$  hergestellt; ein Versuch, auf entsprechendem Wege Telluride zu gewinnen, führte noch nicht zu endgültigen Ergebnissen. Die röntgenographische Untersuchung der Selenide ergab, daß in dem System drei Phasen existieren: die  $\alpha$ -Phase mit NiAs-Struktur, eine  $\beta$ -Phase mit geringerer Symmetrie und die  $\gamma$ -Phase mit  $CdJ_3$ -Struktur. Diese drei Phasen umfassen das ganze Gebiet zwischen den Zusammensetzungen  $VSe$  und  $VSe_3$ ; falls Zweiphasengebiete vorhanden

<sup>10)</sup> Inzwischen ausführlicher erschienen, diese Ztschr. 51, 328 [1938].

<sup>11)</sup> Vgl. ebenda 51, 203 [1938].

sind, so ist ihre Breite gering. Bei der  $\alpha$ -Phase ist lückenhafte Besetzung des Gitters vorhanden. Der Übergang von der  $\alpha$ - zur  $\gamma$ -Phase ist so vorzustellen, daß die in halber Höhe der Elementarzelle parallel zur Basis liegende V-Schicht abgebaut wird; in der sich dazwischenschließenden  $\beta$ -Phase liegt vermutlich infolge teilweiser Besetzung dieser Ebene ein etwas verzerrtes Gitter vor. Magnetische Messungen wurden für alle bisher bekannten Vanadinchalkogenide durchgeführt. Sie ließen erkennen, daß die Suszeptibilitäten in allen Fällen gering sind gegenüber den theoretisch für Ionenbindung zu erwartenden Magnetismuswerten. Die Dichten sind wesentlich größer, als sich für Ionenverbindungen berechnet.

Im zweiten Teil wird erläutert, daß die hier angetroffenen Verhältnisse für alle Chalkogenide der Übergangselemente gelten, von denen die Sulfide bisher am besten untersucht sind. Überall sind breite Phasengebiete vorhanden. Von einer „stöchiometrischen“ Zusammensetzung der stabilen Phasen (etwa  $CrS$ ,  $Cr_2S$ , usw.) ist keine Rede. Trotzdem läßt sich nachweisen, daß den in den Halogeniden usw. gefundenen „Salzwertigkeiten“ auch hier eine wesentliche Bedeutung für die Stabilität der einzelnen Phasen zukommt. Ferner muß man auf Grund der Tatsache, daß man — ohne bestimmte Abhängigkeit vom Gittertyp — sowohl erniedrigten Paramagnetismus als auch Ferromagnetismus findet, schließen, daß sich Atombindungen mit antiparallelem oder parallelem Spin zwischen den Metallionen bilden. Die Auswirkung dieser Atombindungen zeigt sich z. B. sehr deutlich in den Gitterabständen. Sie bilden sich am wenigsten zwischen  $Mn^{+4}$ -Ionen, weil diesen infolge des gerade zur Hälfte besetzten 3d-Niveaus eine besondere Stabilität zukommt. Die Bedingungen dafür, daß die genannten Atombindungen parallelen Spin besitzen, d. h. also zum Ferromagnetismus führen, lassen sich noch nicht angeben. Ebenso wenig läßt sich sagen, warum eine große Reihe von Verbindungen des NiAs-Typs eine unvollständige Besetzung der Gitterpunkte aufweist. Die Klärung dieser Verhältnisse ist eine ebenso bedeutsame wie schwierige Zukunftsaufgabe.

L. Holleck, Freiburg i. Br.: „Über die Wertigkeit der seltenen Erden.“

Daß einige Elemente der Gruppe der seltenen Erden befähigt sind, außer in der ihnen zukommenden dritten Wertigkeitsstufe auch in höheren bzw. niederen Stufen Verbindungen zu bilden, ist bekannt. Höhere Wertigkeit findet man beim Cer (4wertig), ferner auch bei Praseodym und Terbium, niedere Wertigkeit (Zweiwertigkeit) war bis vor kurzem nur von Samarium, Europium und Yterbium bekannt.

Auf Grund einer Arbeit von *W. Noddack u. A. Brükl*<sup>12)</sup> über die Stromspannungskurven der dreiwertigen Erden, aus der hervorgeht, daß die Entladung der Erdenionen in zwei Stufen erfolgt,  $3 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 0$ , wurde versucht, von einer Reihe weiterer Erdenelemente Verbindungen in der zweiten Wertigkeitsstufe herzustellen<sup>13)</sup>. Im Falle der Scandium-, Cer-, Neodym- und Gadoliniumsulfate ergab sich, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, aus wässriger Lösung sehr unbeständige, sich leicht oxydierende (II)-Sulfate zu erhalten. Zur Stabilisierung mußten diese Verbindungen in Erdalkalischwefelat ( $SrSO_4$ ) eingebaut werden. Dieser isomorphe Einbau wirkt so weit stabilisierend, daß mit diesen Strontium-Erden(II)-sulfaten auch einige Umsetzungsreaktionen vorgenommen werden können. Am deutlichsten tritt diese Umsetzungsmöglichkeit beim Samarium in Erscheinung, wo aus dem roten Samarium(II)-sulfat grünes Samarium(II)-carbonat bzw. -hydroxyd erhalten wird.

Aus Versuchen<sup>14)</sup>, Erden(III)-chlorid-Gemische durch Wasserstoff bei  $800^\circ$  zu reduzieren, folgt, daß unter den anzuwendenden Bedingungen (II)-chloride nur von Sm, Eu und Yb nachzuweisen sind. Die Einengung des Stabilitätsbereichs der (II)-Verbindungen mit steigender Temperatur wird durch den gemessenen, stark negativen Temperaturkoeffizienten der freien Energie der Reduktionsreaktion erklärt.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Bildung von (II)-Verbindungen eine allen Erden gemeinsame Eigenschaft ist, daß nur die Stabilitäten dieser Verbindungen verschieden sind.

<sup>12)</sup> W. Noddack u. A. Brükl, diese Ztschr. 50, 362 [1937].

<sup>13)</sup> L. Holleck u. W. Noddack, ebenda 50, 819 [1937].

<sup>14)</sup> L. Holleck, ebenda 51, 243 [1938].

G. L. Bonino, Bologna: „Über die molekulare Symmetrie des Pyrrols, Furans und Thiophens“<sup>11).</sup>

In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß sich aus dem Vergleich der Raman- und Ultrarot-Spektren gewisse Schwierigkeiten und Unsicherheiten für die Deutung der molekularen Symmetrie dieser drei Verbindungen ergeben. Seither sind neue Tatsachen bekanntgeworden, einerseits durch die besonders genauen Messungen der Raman-Spektren durch Reitz, dessen Ergebnisse mit denen von Bonino und Manzoni-Ansiedi vorzüglich übereinstimmen, andererseits durch die Untersuchung der ultraroten Absorptionsspektren durch Manzoni-Ansiedi und Rollax an besonderen reinen Präparaten. Diese neuen Ultrarotspektren lassen die vom Vortr. früher vorausgesagten Schwierigkeiten noch klarer hervortreten. Die Spektren können nicht ohne weiteres eine Symmetrie  $C_{3v}$  für das Pyrrol, Thiophen und Furan bestätigen wegen des häufigen Fehlens einer Koincidenz zwischen den Raman-Linien und den ultraroten Absorptionsmaxima, die in Abwesenheit eines Symmetriezentrums in der Molekel schwer zu erklären ist. Andererseits steht die Hypothese einer Konfiguration mit Symmetriezentrum vom Typus  $D_{3h}$  mit den experimentellen Ergebnissen in Widerspruch, weil sie nur 2 polarisierte Raman-Linien voraussieht, während die Arbeiten von Reitz im Raman-Spektrum des Pyrrols, Furans und Thiophens 5 bis 8 polarisierte Linien bestätigt haben. Eine Untersuchung der Ultrarotspektren der drei Verbindungen im Dampfzustand ist dringend nötig. Die Assoziation von z. B. 2 Molekülen Thiophen von der Symmetrie  $D_{3h}$  im flüssigen Zustand könnte zu Aggregaten mit der Symmetrie  $C_{2h}$  oder  $C_{3v}$  führen, deren Kernschwingungen (d. h. des Gerüstes des aromatischen Ringes) neun polarisierte Raman-Linien liefern könnten. Andererseits könnte ein monomeres Molekülmodell des Thiophens mit der Symmetrie  $D_{3h}$  schon allein 4 polarisierte Raman-Linien geben. Die Anomalien in den Beziehungen zwischen Raman- und Ultrarot-Spektren lassen sich also erklären, indem man entweder monomere Moleküle mit der Symmetrie  $C_{3v}$  (ohne Symmetriezentrum) annimmt, die sich im flüssigen Zustand zu dimeren Aggregaten mit der Symmetrie  $C_{2h}$  (mit Symmetriezentrum) assoziieren, oder indem man monomere Moleküle mit der Symmetrie  $D_{3h}$  (mit Symmetriezentrum) annimmt, die sich zu Aggregaten mit der Symmetrie  $C_{3v}$  (ohne Symmetriezentrum) assoziieren. Diese Symmetrien der Assoziation würden sich auf die Hypothese stützen, daß sowohl bei Substitutionen an diesen heterocyclischen Kernen als auch bei ihren etwaigen Assoziationen das Heteroatom vom tetrakoordinierten in den bikoordinierten Zustand übergeht infolge Verschwindens der quaternären Symmetriechse  $D_{3h}$  oder auch der binären Achse senkrecht zur Ebene des Ringes bei der Symmetrie  $D_{3h}$ , wie sich auch im Anschluß an quantenmechanische, der Gruppentheorie entlehnte Betrachtungen der Molekülstruktur zeigen läßt. Letztere Beobachtung zeigt auch die Möglichkeit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Symmetrie beim monosubstituierten Pyrrol, Furan und Thiophen, auch wenn man für ihre monomeren Moleküle eine Konfiguration mit Symmetriezentrum annehmen muß.

E. Clar, Herrnskretsch a. d. Elbe: „Der Aufbau der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe und das Quantenprinzip der Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffbindungen.“

Die systematische Untersuchung der Spektren der aromatischen Kohlenwasserstoffe hat ergeben, daß bei linearer Anordnung der Ringe die Banden, die einem bestimmten Zustand zugeordnet werden können, für jeden hinzukommenden Benzolkern um den gleichen Betrag — ausgedrückt als Funktion der Wurzel der Wellenlänge — nach Rot verschoben werden. Eine mit Hilfe dieser Gesetzmäßigkeit aufgestellte Gleichung erlaubt, das Spektrum eines Kohlenwasserstoffes vorauszuberechnen. Der Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt nach ähnlichen Grundsätzen wie der Aufbau der chemischen Elemente im Periodischen System. Für die bestimmte Form eines jeden Kohlenwasserstoffes läßt sich eine Ordnungszahl berechnen. Das Potential des Chinons eines Kohlenwasserstoffes ist eine Funktion der Ordnungszahl. Das vom Vortr. entwickelte Prinzip ergibt eindeutig das Vorkommen von Kekulé- und Dewar-Formeln nebeneinander.

<sup>11)</sup> Vgl. auch Ber. dtsch. chem. Ges. A. 71, 129 [1938].

G. Semerano, Padua: „Das freie Acetyl.“

Der primäre Vorgang bei der elektrolytischen Reduktion des Diacetyls ist ein einwertiger Prozeß, der zur Bildung von Acetaldehyd führt. Deswegen erscheint die Annahme plausibel, daß das freie Acetyl, das primäre Produkt der photochemischen Zersetzung einiger Ketone, aus seinem Dimeren, dem Diacetyl, auch unter der Wirkung von Oberflächenkräften entsteht. Der Vorgang der elektrolytischen Reduktion des Diacetyls wäre dann durch die Gleichung:  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$  wiederzugeben.

R. Suhrmann u. P. Klein, Breslau: „Über die Ermittlung von integralen Extinktionsäquivalenten flüssiger Kohlenwasserstoffe auf Grund von Absorptionsmessungen im Ultrarotspektrum.“

Während man die Intensität von ultraroten Absorptionsbanden der Kohlenwasserstoffe bisher durch den maximalen Extinktionskoeffizienten der betreffenden Bande darstellte und diese Größe zum Vergleich der Extinktion verschiedener Glieder derselben homologen Reihe benutzte, ermittelten die Vortr. den „integralen Extinktionskoeffizienten“ der Bande bei  $1,14 \mu$  der aromatischen CH-Bindung und der Bande bei  $1,20 \mu$  der aliphatischen CH-Bindung in der  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Mittels dieser „Extinktionsäquivalente“ gelingt es, die integrale Extinktion anderer aliphatischer und aromatischer sowie gemischter Kohlenwasserstoffe zu berechnen. Die Method: stellt einen neuen Weg zur Konstitutionsermittlung vielatomiger Moleküle dar.

- M. L. Crosley, Plainfield, N.Y.: „Chemische Konstitution und Reaktionsfähigkeit.“ — P. Ramart-Lucas, Paris: „Valenzwinkel und Absorptionsspektren.“ — V. Caglioti und G. Giacometti, Rom: „Die Strukturanalyse und die chemischen Bindungen.“ — D. Balarew, Sofia: „Die Wirkungsphäre der Kräfte in einem System von Realristallen.“ — H. Willstätter, Uppsala: „Zur Konstitution des Lactarotolins.“ — R. Claude, Paris: „Die technische Gewinnung des Kryptions.“ — W. Njegovan, Zagreb: „Betrachtungen über das Nernstische Theorem.“ — E. Briner, Genf: „Über die katalytische Oxydationswirkung des Ozons.“ — M. Gentner, Warschau: „Die thermische Dissoziation der Nitrate vom Standpunkt der Phasenregel.“ — W. Kemula und M. Michalski, Lwow: „Polarographische Untersuchungen. Quantitative Analyse von Natrium und Kalium.“ — G. Semerano, Padua: „Polarographische Analyse der ultralichten Ionenierungen auf Magnesiumbasis.“ — G. Scagliarini, Ferrara: „Potentiometrische Bestimmung der Sulfide und umgekehrt der Alkaliferrocyanide.“ — L. Lucchi, Mailand: „Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Aluminium nach der polarographischen Methode.“ — A. Tetramani, Turin: „Schnellmethode zur Bestimmung der Crustose.“ — F. Toffoli, Rom: „Röntgenographische Analyse.“ — M. Pedinelli und V. Pessarelli, Bologna: „Untersuchungen über die analytische Chemie der Furylureide. Genaue volumetrische Bestimmung und Ausarbeitung eines technischen malonanalytischen Verfahrens.“ — A. Nasini und A. Ballan, Mailand: „Elektrophoretisches Verhalten und Schmelzwirkung von Emulgatoren.“ — J. Th. Gogerbeek, Utrecht: „Besteigung zwischen Hydratation und Dielektrizitätskonstante hydrophiler Kolloide.“ — P. Bogdan, Jassy: „Polarisation und Capillarkonstante.“ — M. Wojciechowski, Warschau: „Ebuliometrische Adsorptionsmessungen.“ — C. Rossi, Mailand: „Über die Viscositätsigenschaften Iophiler Kolloide.“ — H. Gault, Paris: Beitrag zur Untersuchung der mehrwertigen Ringalkohole.“ — K. Hrynakowski, Posen: „Das Verhalten der Azoerbindungen und ihrer Derivate in den Systemen fest-flüssig in Beziehung zur Struktur der Azoegruppe.“ — A. Quilico und L. Panizzi, Florenz: „Neue Untersuchungen in der Chemie des Isoxazols.“ — Z. Jersmanowska, Lwow: „Über die thermische Zersetzung einiger Glucoside.“ — P. Pratesi und V. Berti, Bologna: „Molekulare Assoziation der Pyrrolaldehyde.“ — P. Pratesi, Bologna: „Über eine Umwandlung des Tetraethylpyrrols.“ — A. Mangini, Bologna: „Untersuchungen über das 3,4-Dinitrotoluol.“ — B. Jolles, Florenz: „Einwirkung von  $\beta$ -Hydroxyalamin auf Verbindungen mit Amino- und Hydroxylgruppen.“ — „Über einige Reaktionen mit Diazokohlenwasserstoffen der Fettsäure.“ — G. Spironi und B. Bini, Florenz: „Untersuchungen über einige Selen-derivate des Benzils.“ — R. Vitali, Neapel: „Molekülverbindungen in bindenden Systemen. Benzodioxa- und Nitro-, Oxy- und Aminodioxoäsure.“ — C. Toffoli, Rom: „Über die Oxydationsprodukte der Indole.“ — T. Ajello, Palermo: „Untersuchungen über die Iso-nitroso-pyrrrole. Umwandlungen des Iso-nitroso-pyrrols.“ — C. Bergamini di Capua, Florenz: „Eine Methode der elektrolytischen Oxydation des Phosphors und Arsons zur Bestimmung in organischen Verbindungen.“ — E. Botti, Genua: „Über die Adsorptionswirkung der Aktivkohlen auf die Säuse der seltenen Erden.“ — B. Sanjiva Rao und M. R. Aswathanarayana Rao, Bangalore: „Eine Methode zur genauen Bestimmung von elementarem Schwefel in organischen Flüssigkeiten gelöst.“ — B. Longo, Turin: „Bestimmung der Halogene und besonders des Jods in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe.“ — G. Tartarini, Bologna: „Neue analytische Anwendungen von Koordinationsverbindungen.“ — M. Ragni, Messina: „Über eine maßanalytische Methode zur Bestimmung der Vanadate.“ — A. Terni und C. Moravia, Bologna: „Sälicumbestimmung in Al-Si-Legierungen.“ — G. Zaffuto, Terni: „Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in Stählen und anderen Eisenprodukten.“ — A. Quilico und M. A. Rollier, Florenz: „Röntgenographische Untersuchungen über Aspergillin.“ — G. Giacometti, Rom: „Strukturuntersuchungen auf dem Gebiet der Terpene und verwandte Substanzen. Systematische Anwendung der Patterson-Analyse zur Lösung einiger Probleme der organischen Chemie.“ — S. Beszti, Padua: „Über die Bestimmung der Gewichte von Makromolekülen.“ — S. Beszti und U. Croatto, Padua: „Untersuchungen über Acetylcellulose.“ — S. Beszti und O. Marangoni, Padua: „Polybenzyl und Derivate.“ — M. Milone und G. Tappi, Turin: „Über die elektrischen Momente der heterocyclischen Verbindungen mit kondensierten Kernen.“ — L. Monti, Rom: „Über die Oxydation des Acenaphthen.“ — „Über die Oxydationswirkung des Scelidionys auf einige organische Verbindungen.“ — A. Angeletti, Catania: „Untersuchungen in der Reihe der Ditolyle.“ — E. Chigli, Bologna: „Synthese des 1,9-Benzanthracens.“ — „Benzopyrene aus 4-Alkyl- $\alpha$ -arylbenzanthracenen.“ — „Wirkung von Eastigluconhydrid auf Acenaphthen.“ — A. Giacalone, Palermo: „Untersuchungen über die Ionone und Irone.“ — M. Milone, Turin: „Über die Lösungen der Cellulose in den Mono- und Polyhalogenogen-säuren.“ — B. Fusco, Mailand: „Der Dital.“ — G. Caronna und B. Sansone, Palermo: „Einwirkung von Diazonethan auf Zinkchlorid.“ — P. Oberti, Mailand: „Die Ausbildung der jungen Chemiker bei der Gruppe Montecatini.“ — M. L. Crosley, New York: „Die Ausbildung der Chemiker.“ — R. A. Baker, Plainfield, N.J.: „Die Chemie in den Schulen der öffentlichen und geschäftlichen Verwaltung.“ — M. Bouvet, Paris: „Die Entdeckung des Gesetzes der bestimmten Proportionen durch den französischen Apotheker J. L. Proust.“ — M. A. Damiani, Serré: „Über die Klassiker der wissenschaftlichen Entwicklung.“ — M. Giulhard, Paris: „Die chemischen Messungen im 18. Jahrhundert und ihre Folgen.“ — A. Angiolani, Concepcion: „Die Richtlinien und die Organisation des Unterrichtes in der Schule für chemische Ingenieurwesen der Universität von Concepcion.“ — M. Baccareda und E. Beati, Turin: „Elektroneninterferenzen der Hydrate einiger dreiwertiger Metalle.“ —

R. Bigamonti, Turin: „Struktur der Ferrocyanidmembran.“ — G. Giacometto, Rom: „Röntgenographische Untersuchungen über die metallorganischen Verbindungen.“ — M. Milone, Turin: „Röntgenographische Analyse der Nickelalate des Dioxins.“ — J. Bougaud, R. Cattelain und P. Chabrier, Paris: „Über das Nickel von Raney.“ — B. Foresti, Camerino: „Einfluß von  $pH$  auf die Hydrogenterungs geschwindigkeit des Cyclohexens und Acetons in Gegenwart von Raney-Nickel.“ — „Über das elektromotorische Verhalten des Nickels in Gegenwart von Wasserstoff.“ — A. Travers und R. Aubrey, Nancy: „Über das elektrolytische Potential des Raney-Nickels.“ — A. Oliverio, Catania: „Verdünerung und Versetzung der Nitrophenole.“ — R. Charonnet, Paris: „Untersuchungen über das Thiod, die Additionsverbindung des Piperazine und des Schiefeckohlenstoffes.“ — L. Freri, Mailand: „Wirkung von Hydratationshydrat auf die Derivate organische Säuren.“ — L. Irrera, Messina: „Wirkung des Raney-Nickels auf Acetimid.“ — R. Justoni, Mailand: „Aromatische Acetale.“ — R. Capuano, Palermo: „Über das Diazophenylindol.“ — G. Scaramelli, Bologna: „Über die Bestimmung des Pufferungstempels in Mineralwässern.“ — G. Minguzzi, Neapel: „Ein neues Kupfer-Calcium-Silicat unter den Produkten des Versus.“ — W. Trzebiatowski und E. Bryjak, Leopoli: „Röntgenspektroskopische Analyse des Systems Arsen-Antimon.“ — G. Venturello, Turin: „Polyjodide des Calciums und Polyjodidionen.“ — C. Gorla, Turin: „Über die Faserstruktur der Alkalimetalle.“ — M. Rolla, Bologna: „Über die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in einigen wässrigen Lösungen.“ — „Untersuchungen über die Ionenzkonstanten in der Debye-Hückel'schen Theorie für konzentrierte Lösungen starker Elektrolyte.“ — W. Kemula, Leopoli: „Untersuchungen über die Grenzströme einiger Elektrolyte.“ — G. Sartori, Rom: „Die Konstanten der Zustandsgleichung von Beattia und Bridgeman für Wasserdampf.“ — A. Zmackynski, Warschau: „Über die Stabilitäts temperatur des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.“ — S. Plesniwitsch und W. Manduk, Warschau: „Eine potentiometrische Methode zur Messung der Diffusionskoeffizienten von Elektrolyten in wässriger Lösung.“ — M. Giordani und R. Negro, Rom: „Herstellung aliphatischer Ketone.“ — B. Bezzi, Padua: „Insulin und sein Molekulargewicht.“ — D. Cozzi, Florenz: „Die katalytische Wirkung von Vanadimassen bei der Umcyclierung von Acetyl- und Wasserdampf in Aceton.“ — I. Overhoff, Amsterdam: „Über die Einwirkung von Benzylalkohol auf Peptide und Proteine.“ — F. Pirrone, Pisa: „Untersuchung über alicyclic Verbindungen. V. Mitt. Synthese von  $\beta$ -Ketooxyäsuren aus  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Methylenketosäuren.“ — „Über die Konstitution des Cholesterins. Ester der Di- und Tricholestinsäure.“ — „Über die chemische Konstitution des Cholesterins. Oxydation mit Peressigäure.“ — G. Travagli, Ferrara: „Das Disulfat des Methylenglykols.“ — A. Ferrari, Parma: „Untersuchungen über die Polyborate.“ — G. R. Levi und R. Curti, Pavia: „Borophosphate und Boroxinate.“ — V. Caglioti, Rom: „Die chemischen und strukturellen Eigenschaften des Aluminiumfluorids und der davon abgeleiteten Doppelhalogenide.“ — A. Baroni, Rom: „Polymorphe und Isomorphe zwischen den Sulfiden und Selenditen von Ni, Co, Cd und Hg.“ — „Über die Oxyde des Bleis.“ — S. Restaino, Neapel: „Das System  $NH_4Cl-NaCl-H_2O$  bei 25, 50 und 100°.“ — G. Monseice, Mailand: „Sulfatitcate und Sulfatdiaminate der Schwermetalle.“ — C. Ranaldo, Neapel: „Das System  $CaCl_2-Ca(NO_3)_2-H_2O$  bei 25, 50 und 100°.“ — Dimitri Ivanoff, Sofia: „Alkalische Spaltung organischer oxydationswiderstandiger Säuren.“ — Ch. Prevost, Paris: „Über die Benzoylierung von Alkenenverbindungen durch den Komplex Jod-Silber-Benzocedrat.“ — G. Speroni und R. Simali, Florenz: „Untersuchungen über einige Selenderivate des Benzols.“ — E. Vitale, Neapel: „Molekülverbindungen in den binären Systemen Benzocedrat und Nitrobenzocedrat, Oxybenzocedrat, Amino-benzocedrat.“ — S. Gusmano, Palermo: „Einwirkung von Salpeterdatur auf Phenacylaceton.“ — E. Plazek, A. Sorokowska und D. Dolopke, Lwow: „Untersuchungen über die Nitrierung der Halogenenderivate des Pyridins.“ — W. Njegovan, Zagabria: „Betrachtungen über das Nernstsche Theorem.“ — P. Mondain-Monval und J. Quiqueret, Mühlhausen i. E.: „In zwei Schichten getrennte Flüssigkeitsgemische und die kritische Opalescenz.“ — T. Kucsynski, Leopoli: „Über reversible Salze paare.“ — M. A. Blumenthal, Warschau: „Die Kinetik der Einwirkung von Wasserdampf und Sauerstoff auf Aluminiumamalgam.“ — G. Tedeschini, Mailand: „Über einen besonderen Typ einer heterogenen Reaktion.“ — A. Quartaroli, Cagliari: „Über den Ursprung der elektrolytischen Lösungsspannung.“ — W. Solodkowska, Warschau: „Thermodynamische Untersuchungen über die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen und Stahl.“ — R. Piontelli, Mailand: „Über die Oxidations- und Reduktionsgleichgewichte der Metalle und ihrer Ionen in Lösung.“ — M. A. Daniens, Sèvres: „Über die Dissociation von Ammoniumsalz.“ — G. A. Barbieri, Bologna: „Über die Zersetzung von Preußblau durch  $a$ ,  $\alpha$ -Dipyridyl.“ — A. Guntz, Alger: „Eigenschaften des einfach destillierten Wassers mit Dampffiltration.“ — A. Perret, Mühlhausen i. E.: „Über die thermischen Umwandlungen der Cyanide der Elemente der Eisengruppe und die Katalyse des Cyanid-Cyanamid-Gleichgewichtes.“ — P. Miciatelli, Rom: „Untersuchung der Hydratation der Thoriumsulfat auf Grund ihres Emulsionsvermögens und der magnetischen Suszeptibilität.“ — J. Zawalski, Warschau: „Über das besondere Verhalten einiger Systeme, die nach der Gleichung  $A Fe + B Fe + C Gas$  reagieren.“ — V. Montoro, Mailand: „Die metastabile Phase  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  in einigen Proben in Veränderung befindlichen Magneten.“ — O. Belfiori, Cagliari: „Katalytische Wirkung verschiedener Arten von hydratischem Eisenoxyd in Gegenwart von Promotor-Substanzen.“ — R. Curti, Pavia: „Über die Zersetzung von Calciumsulfat.“ — E. Brasi, Ferrara: „Beitrag zur Kenntnis der Verbindungen mit mehrkernigem Blei-Kation.“ — N. Parravano und B. Pesce, Rom: „Isotope Zusammensetzung der Wasser.“ — „Isotope Zusammensetzung der Regenwasser.“ — B. Pesce, Rom: „Refraktometrische Untersuchungen über bindende Gemische.“ — „Untersuchungen über bindende Gemische.“ — B. Kamienski, Krakau: „Thermodynamik der dielektrischen Potentiale.“ — G. Piccardi, Florenz: „Über eine neue Erscheinung elektrischer Natur und über einen neuen Effekt bei Metallen.“ — M. Tiffenau und B. Tchoubar, Paris: „Einwirkung der Ätherate von Magnesiumhalogeniden auf Epoxide.“ — C. Alberti, Parma: „Über einige Umwandlungen des Dulcins.“ — V. Bellavita, Perugia: „Untersuchungen über die Nitrene.“ — R. Poggi, Florenz: „Kondensation einiger Ring-Ketone.“ — M. A. Vercillo, Neapel: „Trennung der trans- und cis-Säuren der Acrylsäure-Reihe.“ — G. Malquarti und E. Caruso, Neapel: „Schiefe, Chlor- und Nitroferrite des Calciums.“ — B. Jesowak-Trzebiatowska, Lwow: „Neue Untersuchungen über Verbindungen des 4- und 5-wertigen Rhodiums.“ — C. Stathis und C. Zenghelis, Athien: „Der tallowe Rhodium.“ — F. Savelli, Rom: „Der italienische Bentonit.“ — J. Foret, Paris: „Über die wärmeleitenden Calciumsilicate.“ — M. A. Rollier, Mailand: „Die wahrscheinliche Struktur des  $Li_{20}Si_{10}O_{30}$  in Beziehung zur Struktur des Metalls.“ — A. Jandelli, Genoa: „Die Kristallstruktur einiger unbestimmter Verbindungen von Elementen der seltenen Erden.“ — V. Cirilli, Rom: „Untersuchungen über hydratisches Monocalciumsilicat.“ — „Bildungs- und Hydratationsvermögen einiger Calciumsiluminate.“ — G. Manelli, Florenz: „Bestimmung und Fraktionierungsmöglichkeit der seltenen Erden mit o-Oxychinolin.“ — J. A. A. Ketelaar, Leiden: „Die molekulare Struktur des Nitrochlorids.“ — R. Manzoni-Ansidi und M. Bolle, Bologna: „Über die Absorptionspektren des Pyrrols, Thiophens und Furans im mittleren Ultravioletten.“ — R. Manzoni-Ansidi und T. Storio, Bologna: „Thermodynamische Untersuchungen über die Erhöhung der Chelation.“ — E. Canalis und P. Peyrot, Montpellier: „Die Roman-Spektren kristalliner Pulver.“ — L. Cavallaro, Genua: „Absorption der Radionellen und Untersuchung bindender Systeme.“ — G. Milazzo, Rom: „Die ultravioletten Absorptionspektren von Propyl- und n-Butyljodid.“ — „Die ultravioletten Absorptionspektren von Isopropyl- und tert. Butyljodid.“

## Fachgebiet II.

### Die chemischen Grundprodukte.

Vorsitzender: Prof. W. Swietoslawski, Warschau.

M. Ballay, Paris: „Das Nickel in der Metallurgie, neuere Untersuchungen und Entwicklungen.“

Vortr. gibt einen Überblick über neuere Untersuchungen und Anwendungen in folgenden Gebieten: Hochwiderstandsfähige, schweißbare und unoxydierbare Stähle; Stähle mit Strukturhärtung. — Guß: Dies Gebiet hat sich vielleicht am meisten entwickelt und liefert dem Konstrukteur eine Reihe neuer Produkte, deren Anwendungsmöglichkeiten durch thermische Behandlung noch erweitert werden. — Mehr oder minder komplexes Ferronickel. Bedeutung der Strukturhärtung. Permanente Magnete. — Cupronickel, von denen einige Arten hervorragende Eigenschaften aufweisen: Hitzebeständigkeit, hohe mechanische Festigkeit, verbunden mit geringer Korrodierbarkeit. — Legierungen mit hohem Nickelgehalt. — Elektrolytische Nickelniederschläge.

L. Cambi, Mailand: „Das Kobalt bei der elektrolytischen Behandlung der Blenden.“

Vortr. behandelt die Grundlagen und Methoden der Reinigung von Elektrolyten aus Aschen kobalthaltiger Blenden, sowie die erhältlichen kobalthaltigen Niederschläge und geht dann auf die eigenen Behandlungsschaubilder zur Trennung des Kobalts vom Zink und anderen sekundären Komponenten ein.

G. Bruni u. T. Levi, Mailand: „Herstellung von Ruß vom Typ des Carbonblack aus anderen Materialien als Erdgasen.“

Vortr. gibt einen Überblick über die Versuche, die in den letzten Jahren von verschiedenen, namentlich deutschen Firmen unternommen wurden, um für die Kautschukindustrie Ruß vom Typus des Carbonblack aus anderen Materialien als Erdgas zu gewinnen und bespricht dann einige Folgerungen aus eigenen Versuchen mit einer Berührungsmethode, bei denen durch Verbrennen von Gemischen von Naphthalin- oder Anthracendampf mit Leuchtgas oder anderen brennbaren

Gasen erhaltenen Flammen benutzt wurden. Der Einfluß der Form und Abmessungen der Brenner und ihrer Spalte, der Höhe der Flamme, des Verhältnisses zwischen der Menge der vergasten festen Kohlenwasserstoffe und der Menge des brennbaren Gases auf die Eigenschaften der erhaltenen Ruße und der damit hergestellten Kautschukmassen wurde untersucht. Letztere erwiesen sich als sehr gut. Von Levi wurde auch die Gewinnung von Acetylenruß mit einer Flammenberührungsmethode geprüft und die hohe Widerstandsfähigkeit, besonders gegen Abscheuern, der damit hergestellten Kautschukmassen festgestellt. Die Aufgabe, hochwertige Ruße aus anderen Materialien als Naturgas herzustellen, kann damit als technisch gelöst bezeichnet werden.

L. Losana, Turin: „Untersuchungen über Beryllium und seine Legierungen.“

Die wirtschaftliche und technische Lage der Extraktion des Berylliums wird im Hinblick auf die neuesten italienischen Leistungen behandelt, und die Methoden zur Gewinnung von reinem und reinstem Beryllium und von Berylliumlegierungen werden untersucht. Die bisher schlecht und unvollständig bekannten Zustandsdiagramme mit Cu, Ni, Fe, Ag, Al, Mg werden festgelegt sowie einige Punkte der davon abgeleiteten ternären Diagramme. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Be verschiedenem Reinheitsgrades und vieler seiner Legierungen wurden eingehend untersucht.

K. H. Meyer, Genf: „Struktur und mechanische Eigenschaften des Kautschuks.“

Der Aggregatzustand des Kautschuks und analoger Stoffe kann als ein zwischen dem festen und flüssigen liegender Zustand definiert werden: makroskopisch amorph, mikroskopisch fest in einer Richtung (Viscosität  $> 10^4$  cgs), flüssig in den beiden anderen Richtungen ( $> 10$  cgs). Vortr. geht weiterhin auf die Theorie der Elastizitäts des Kautschuks und auf neuere Versuche von van der Wyk betreffend die innere Reibung bei kleinen Deformationen ein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 50, 328 [1937].