

zeugender Wirkung. Es ergab sich auch hierbei, daß die Bilder nicht nur farbensatter, sondern auch plastischer wirkten. Vortr. erklärte dies mit der erhöhten Deutlichkeit des Sehens, da das menschliche Auge für Färbungsunterschiede empfindlicher ist als für reine Helligkeitsunterschiede, und daß letztere durch das Maximumlicht zugunsten der Farbenwirkung zurückgedrängt werden.

Zum Schluß betonte Vortr. die Anwendungsmöglichkeiten des Maximumlichtes bei der Farbenphotographie und den damit zusammenhängenden Gebieten und zeigte an Hand seiner Messungen, daß sich die Verwendung dieses Lichtes als Aufnahmelight beim Agfacolorfilm durch eine korrektere Selektion der drei Teilbilder auswirken muß. Als Kopierlicht verwendet, werden die Einzelfarben in den drei Teilbildern in der Richtung verändert, daß sie dem theoretischen Ideal beträchtlich nähern kommen.

Vortr. schloß mit dem Hinweis, daß es sich bei seinen Arbeiten um völliges Neuland handele; er erhebe deshalb keinen Anspruch darauf, bereits heute das Höchsterreichbare gezeigt zu haben.

### Deutsche Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 17. April 1939 im Hofmannhaus.

W. Krauß, Berlin: „Über das Verhalten von Platin und einigen Legierungen von Platin mit Rhodium bei der katalytischen Oxydation von Ammoniak unter kleinen Drucken.“

Die früheren Untersuchungen von Bodenstein<sup>1)</sup>, Bodenstein u. Böttner<sup>2)</sup> sowie W. Krauß<sup>3)</sup> über die Oxydation von

<sup>1)</sup> M. Bodenstein, Helv. chim. Acta 18, 758 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 466 [1935]; Trans. Amer. electrochem. Soc. 71, 353 [1937].

<sup>2)</sup> M. Bodenstein u. G. Böttner, Trab. IX. Congr. int. Quim. pura appl. 8, 475 [1934].

<sup>3)</sup> W. Krauß, Z. physik. Chem., Abt. B, 89, 83 [1938].

Ammoniak an Platin bei kleinen Drucken ergab als Primärprodukt Hydroxylamin. In Fortsetzung der Untersuchungen stellten Krauß u. Schuleit<sup>4)</sup> an Legierungen von Platin mit Rhodium und Ruthenium bei 1250° fest, daß die analytisch erfaßten Mengen von Hydroxylamin und salpetriger Säure in bestimmter Weise mit der Zusammensetzung der Legierung variieren, u. zw. tritt bei einer Steigerung der Hydroxylaminausbeute eine Verkleinerung der Ausbeute an salpetriger Säure ein. Der gegensinnige Verlauf läßt sich nur durch eine Bildung der salpetrigen Säure am Kontakt erklären. Im übrigen zeigen die untersuchten binären Legierungen Platin mit Rhodium von Anfang an einen konstanten Reaktionsverlauf.

Bei Platin rein und Platin + 2% Ru + 1% Rh hingegen tritt die „Induktionsperiode“ auf, während der sich zwar der Ammoniakumsatz nicht ändert, hingegen die gefundenen Ausbeuten an  $\text{NH}_3\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  Änderungen erfahren, die für beide gegensinnig liegen. Hieraus folgt wieder die Bildung von  $\text{HNO}_3$  unter unseren Bedingungen am Kontakt selbst. Diese „Induktionsperiode“ dürfte nichts mit den bei tiefen Temperaturen im technischen Verfahren auftretenden Änderungen der Stickoxydausbeute am Anfang zu tun haben. Als Deutung für unsere „Induktionsperiode“ könnte eine Veränderung der Verweilzeit des Hydroxylamins am Kontakt, hervorgerufen durch eine strukturelle Änderung des Kontakts, herangezogen werden. Dies erscheint wenig wahrscheinlich, da der Effekt beim Liegen an der Luft rückgängig gemacht werden kann. Es scheint sich eher um eine Einlagerung von Sauerstoff an den Kristallgrenzen zu handeln, wodurch die Konzentration des Sauerstoffs am Kontakt variabel sein kann. Dadurch wird aber der Verbrauch des  $\text{NH}_3\text{O}$  zu  $\text{HNO}_3$  verschieden groß sein. Näheres ist aus der bald erscheinenden Arbeit zu entnehmen. Es sind weitere Versuche in Aussicht genommen, um diese Frage zu klären.

<sup>4)</sup> W. Krauß u. H. Schuleit. Erscheint demnächst. Vgl. auch H. Schuleit. Diss. Univ. Berlin 3. Mai 1939.

### Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Frankfurt a. M., vom 28.—30. April 1939.

Vorsitzender: W. A. Roth.

F. Weik, Stuttgart: „Erfahrungen bei der Darstellung des Lanthans durch Schmelzflußelektrolyse seines Chlorids.“ (Nach Versuchen von J. Sieber.)

Von den drei bekannten Verfahren zur Gewinnung des Lanthans (Reduktion des Chlorids mit Alkalimetallen, thermische Zersetzung des Amalgams, Schmelzflußelektrolyse des Chlorids) eignet sich besonders das letztere zur Darstellung größerer Mengen dieses Metalls, wie sie zur Untersuchung seiner Legierbarkeit mit anderen Komponenten benötigt werden. Das als Ausgangsmaterial zur Verfügung stehende reine Lanthanoxyd (Auergesellschaft) wurde nach Mühmann durch Lösen in Salzsäure und Eindunsten der Lösung in Gegenwart von Ammoniumchlorid in das Chlorid überführt. Das Gerät zur Vornahme der Elektrolyse war dem von Trombe angegebenen ähnlich. Das mit  $\text{KCl}$  und  $\text{CaF}_2$  als Flußmittel vermischt wasserfreie Lanthanchlorid befand sich in einem als Anode dienenden Graphittiegel, Kathode war ein während der Elektrolyse rotierender Molybdänstab. Ein in dem Graphittiegel stehender zweiter Tiegel aus Sinterterneerde sammelt das von der Kathode abgeschleuderte Metall und schützt es vor der Reaktion mit dem Graphit und dem anodisch entwickelten Chlor.

Systematische Versuche unter Veränderung von Stromdichte, Temperatur und Versuchsdauer ergaben als günstigste Abscheidungstemperatur 1000°. Eine Steigerung der Stromdichte ( $4 \text{ A/cm}^2$  auf  $7 \text{ A/cm}^2$ ) wirkt erhörend auf Strom- und Materialausbeute; die Elektrolysendauer soll nicht zu kurz bemessen sein (etwa 25 Amperestunden), da sonst das zunächst tropfenförmig in der Schmelze verteilte Metall nicht zu einem Regulus zusammenschmilzt.

Eine Mitteilung der Einzelheiten und der Versuchsergebnisse in der Zeitschrift für Elektrochemie befindet sich im Druck.

Aussprache: Jander, Frankfurt a. M., fragt, ob kein Al aus dem Tiegelmaterial von dem Lanthan aufgenommen wurde. — Vortr.: Al war in dem von uns dargestellten Lanthan nicht vorhanden; auch war kein Angriff des Sinterterneerde-Tiegels feststellbar. Wahrscheinlich erschwert die glatte Oberfläche des Tiegels eine Korrosion, obwohl die Bildungswärme des  $\text{La}_2\text{O}_3$  höher ist als die des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W. Fischer u. F. Stachel, Freiburg: „Über das Ausdihnen des Eisens nach Rothe.“

I. Die Verteilung von Ferrichlorid zwischen wässriger Salzsäure und Äther wird in ihrer Abhängigkeit von folgenden Faktoren experimentell untersucht: 1. Salzsäurekonzentration, 2. Eisenkonzentration, 3. Temperatur. Ersetzt man 4. den Äther durch andere organische Lösungsmittel, so wird die Trennung des Eisens von anderen Metallen um so schlechter, je „wasserähnlicher“ das organische Lösungsmittel ist. — II. Einige Verbindungen, wie z. B. Phosphorsäure, die sich aus salzaurer Lösung bei Abwesenheit von Eisen nicht ausäthern lassen, werden durch Ferrichlorid in mehr oder weniger starkem Ausmaß in den Äther „mitgeschleppt“, während gleichzeitig der Übergang des Eisens in den Äther schlechter wird. — III. Schließlich wird die Verbindungsform, in der das Eisen in den Äther übergeht, untersucht. Aus salzaurer Lösung ist dies die Verbindung  $\text{HFeCl}_4$ ; ersetzt man die Salzsäure durch Lithiumchlorid, so geht  $\text{LiFeCl}_4$  in den Äther. Austausch der Salzsäure gegen Berylliumchlorid führt jedoch wieder zum Übergang von  $\text{HFeCl}_4$  in den Äther, während aus einer aluminiumchloridhaltigen, von überschüssiger Säure freien Lösung nur  $\text{FeCl}_3$  an den Äther abgegeben wird.

Aussprache: Helferich, Leipzig: Die unerwartete Löslichkeit von anorganischen Salzen in Äther und organischen Lösungsmitteln wird in Zukunft auch bei präparativen Arbeiten zu berücksichtigen sein.

C. Martius, Tübingen: „Die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel.“

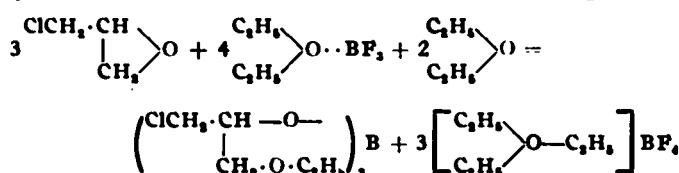
Der Inhalt des Vortrages findet sich im wesentlichen bereits S. 223. Im Anschluß an die Ausführungen über die Citronensäure wurde kurz über den Abbau der Oxy-citronensäure berichtet. Diese Säure konnte in 2 stereoisomeren Formen, von Aconitsäure ausgehend, synthetisiert werden. Durch Citronensäure dehydrierende Enzyme wird die eine isomere Säure gar nicht, die andere sehr leicht dehydriert. Die Dehydrierungsprodukte sind von Bedeutung für die Synthese der Oxyglutaminsäure.

Aussprache: Felix, Frankfurt a. M.: Wahrscheinlich wird die Glutaminsäure nicht nur über Ketoglutarsäure, sondern auch auf andere Weise abgebaut; denn bei der Einwirkung von Nieren schnitten werden 2 Mol  $O_2$  verbraucht und 2 Mol  $CO_2$  abgegeben. Vielleicht kann also die Glutaminsäure vom  $\beta$ -Carboxyl aus angegriffen werden.

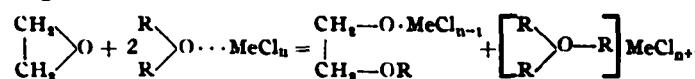
Vorsitzender: Helferich.

H. Meerwein, Marburg: „Über tertiäre Oxoniumsalze.“

Die tertiären Oxoniumsalze sind vor kurzem<sup>10)</sup> bei der Einwirkung von Borfluoridätheraten auf Epichlorhydrin entdeckt worden. Diese nach der Gleichung

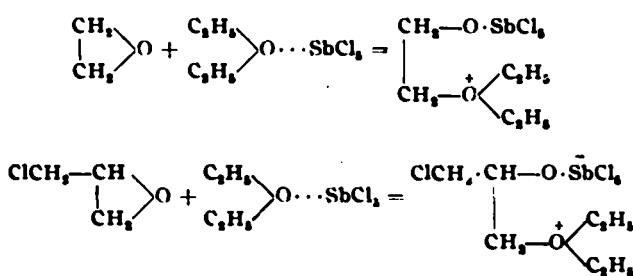


verlaufende, wenig durchsichtige Reaktion konnte nunmehr in ihren einzelnen Phasen aufgeklärt werden. Es zeigte sich, daß sich außer den Borfluoridätheraten auch die Ätherate des  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{FeCl}_3$  mit Epichlorhydrin sowie auch mit Äthylenoxyd selbst, sehr glatt unter Bildung tertiärer Oxoniumsalze umsetzen. Die Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema

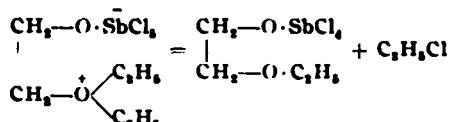


Es wird danach im Verlaufe der Addition des ersten Ätheratmoleküls an das Äthylenoxyd ein Molekül Chloräthyl abgespalten, das dann von einem zweiten Ätheratmolekül unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes gebunden wird.

Bei der Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Äthylenoxyd und Epichlorhydrin bei  $-80^\circ$  ließen sich leicht und in quantitativer Ausbeute als erste Reaktionsprodukte innere, betainartig gebaute tertiäre Oxoniumsalze isolieren, die durch direkte Anlagerung des Ätherats an das Äthylenoxyd unter Aufspaltung des Äthylenoxydrings entstanden sind:



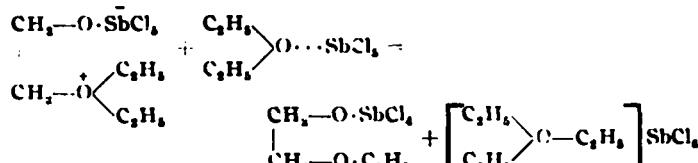
Diese inneren tertiären Oxoniumsalze sind wenig beständig. Sie zerfallen schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit unter Abspaltung von Chloräthyl im Sinne folgender Gleichung



Das so sich abspaltende, gewissermaßen im ionisierten Zustande auftretende und daher sehr reaktionsfähige Chlor-

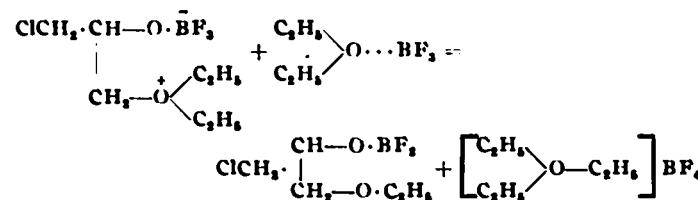
<sup>10)</sup> J. prakt. Chem. 147, 257 [1936].

äthyl kann sich nun mit einem zweiten Molekül Antimonpentachloridätherat zum Triäthyloxonium-hexachloroantimonat vereinigen. In der Tat ließ sich die Umsetzung des inneren Salzes mit Antimonpentachloridätherat entsprechend der Gleichung

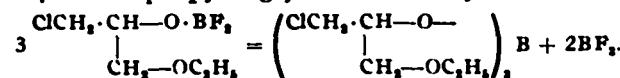


leicht und quantitativ bewerkstelligen.

Auch bei der Einwirkung der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin ließen sich analog gebaute innere tertiäre Oxoniumsalze isolieren, die sich mit weiterem Borfluoridätherat zu den borfluorwasserstoffsäuren Trialkyloxoniumsalzen umsetzen ließen. Die hierbei entsprechend der Gleichung



primär entstehenden Difluorborosäureester disproportionalieren sich sofort zu Borfluorid und dem Borsäureester des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-monoäthylathers



Damit ist der Mechanismus der Bildung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Borfluoridätheraten auf Epichlorhydrin in seinen einzelnen Reaktionsphasen klargelegt.

G. Kortüm, Tübingen: „Über den „Chromophor“-begriff.“

Nach der seit langem bekannten Chromophortheorie beruht die Farbe organischer Moleküle auf der Anwesenheit ungesättigter Atomgruppen. Häufung, insbesondere Konjugation solcher Gruppen verschiebt die Absorption nach langen Wellen, ebenso die Einführung sog. auxochromer Gruppen wie  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  usw. in das Molekül. Da die Lichtabsorption im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich durch eine Elektronenauflösung zustande kommt, ist die spektrale Lage der Absorptionsbanden, d. h. die Farbe im weiteren Sinne, durch die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen des Moleküls gegeben. Bei ungesättigten Molekülen läßt sich nach den neuen quantentheoretischen Anschauungen ein energetisch definierter Zustand des Moleküls nicht mehr durch eine einzige chemische Formel darstellen, sondern er kommt durch eine Überlagerung (Resonanz) verschiedener „Grenzstrukturen“ zustande, die sich ihrerseits durch die Lokalisierung der p-Elektronen der Doppelbindungen unterscheiden. Man kann deshalb die p-Elektronen der Chromophore nicht mehr einzelnen Atomgruppen zuordnen, sondern muß das gesamte konjugierte p-Elektronensystem des Moleküls als Ganzes auffassen, und die Lichtabsorption kommt durch die Anregung irgendeines der p-Elektronen dieses Systems zustande. Die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist um so geringer, je größer die Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist; um so weiter ist daher auch die zugehörige Absorptionsbande gegen Rot verschoben.

Von den zahlreichen Problemen, die durch diese neuen Anschauungen aufgeworfen werden, sollen hier zwei herausgegriffen werden:

1. Inwieweit ist die rotverschiebende Wirkung auxochromer Gruppen wie  $-\text{NH}_2$  und  $-\text{OH}$  auf die langstetige Bande des Benzols als induktiver oder als elektromerer Effekt aufzufassen, wobei unter ersterem eine allgemeine oder alternierende Polarisation der Bindungselektronen, unter letzterem eine Beteiligung der p-Elektronen des Substituenten an dem mesomeren System des Benzols zu verstehen ist.

2. Inwieweit ist man überhaupt berechtigt, noch von einer Zuordnung bestimmter Absorptionsbanden zu bestimmten

Molekülgruppen, d. h. Chromophoren zu sprechen, wenn bei Konjugation dieser Gruppen eine Lokalisierung der p-Elektronen nicht mehr möglich ist.

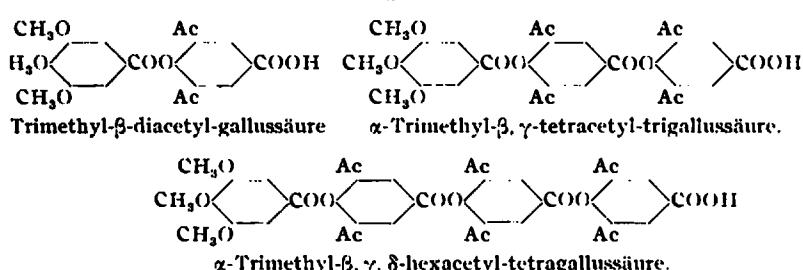
Die erste Frage wird am Beispiel der Spektren des Phenols, des Anilins, des Phenolats und des Aniliniums in wässriger Lösung behandelt. Aus den Bandenverschiebungen sowie aus der verschieden gut ausgebildeten Kernschwingungsstruktur der Benzolbande geht hervor, daß der elektronenreiche Effekt für die Absorption von wesentlich größerer Bedeutung ist als die polare Induktionswirkung der Substituenten.

Bei der zweiten Frage ergeben die Messungen an aromatischen und aliphatischen Nitroverbindungen, daß zwar eine starke gegenseitige Beeinflussung der Banden zweier Chromophore eintritt, wenn diese konjugiert werden, daß aber trotzdem eine Zuordnung bestimmter Banden zu bestimmten Chromophoren möglich bleibt, wenn diese Zuordnung auch unsicher ist und nur mittels photochemischer Messungen eine eindeutige Bestätigung erfahren könnte.

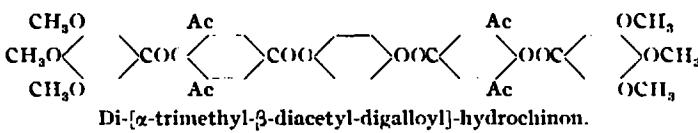
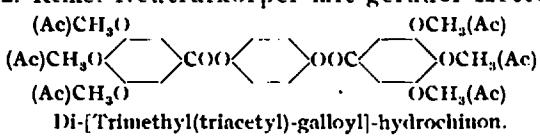
F. Klages (gemeinsam mit F. Kircher u. J. Feßler): „*Anormale osmotische Effekte an Kettenmolekülen*.“

Bereits vor einigen Jahren war es für die methylierte Cellotriose und Raffinose gelungen<sup>11)</sup>, die von Heß auf osmotischem Wege beobachteten kleinen Molekulargewichte im Sinne osmotischer Anomalie-Effekte zu deuten. Vortr. berichtet über die Weiterführung dieser Untersuchungen an folgenden, als Modellsubstanzen für diese Polysaccharide synthetisierten Polydepsiden:

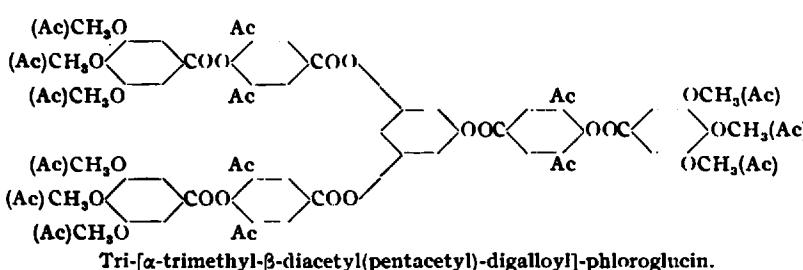
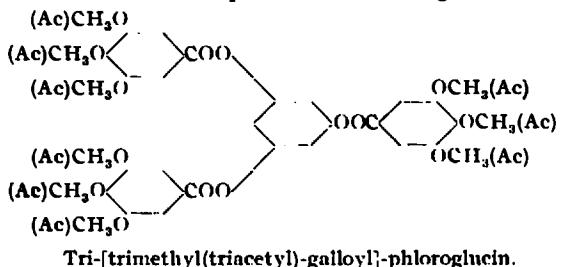
1. Reihe: Säuren.



2. Reihe: Neutralkörper mit gerader Kette.



3. Reihe: Neutralkörper mit verzweigter Kette.



<sup>11)</sup> F. Klages, Liebigs Ann. Chem. 520, 71 [1935].

Die Synthese wurde nach der bekannten Methode von E. Fischer ausgeführt. Durch Methoxyl- und Acetylbestimmung sowie durch Titration in Alkohol-Chloroform mit Alkali konnten die sich aus der Synthese ergebenden Molekulargewichte eindeutig bestätigt und die Abwesenheit der zur Synthese verwandten niedermolekularen Säuren nachgewiesen werden. — Als Lösungsmittel für die osmotischen Untersuchungen dienten Eisessig, Dioxan und Bromoform. Die verwandte Beckmannapparatur erreichte auch bei hygroskopischen Lösungsmitteln eine Genauigkeit von 0,001—2° (Mittel von je 3 Ablesungen). — Es wurde beobachtet, daß in Eisessig und Dioxan sämtliche unverzweigten Ketten mit mehr als zwei Ringen zu kleinen Molekulargewichten zeigen, die, wie bei den Kohlenhydraten, mit wachsender Verdünnung abnehmen bis zu dem durchschnittlichen Molekulargewicht eines Galloylrestes. Die verzweigten Moleküle zeigen dagegen mit einer Ausnahme normale Molekulargewichte. Ebenso verhalten sich sämtliche Substanzen in Bromoform normal. — Der beobachtete Effekt ist unabhängig von geringfügigen Verunreinigungen des Lösungsmittels. Ferner konnte ausgeschlossen werden, daß er durch Abscheidung von Mischphasen oder Molekülzerfall verursacht wird. Unwahrscheinlich sind infolge des Arbeitens bei idealer Verdünnung (bis 1/1000) Solvatationseffekte und bei den angewandten Substanzen und Lösungsmitteln elektrolytische Dissoziation. (Dieses wird noch näher untersucht.) Man muß also einen neuartigen osmotischen Effekt annehmen. — Die beobachteten Verhältnisse stehen in bester Übereinstimmung mit den von Heß u. Mitarb.<sup>12)</sup> an Cellulosederivaten beobachteten Erscheinungen. Auch die von Staudinger und Mitarb.<sup>13)</sup> bei Polyanetholen in Naphthalin gefundenen Molekulargewichte scheinen die gleiche Ursache zu haben, wie ebenfalls an Modellsubstanzen noch näher untersucht werden soll. Ein weitgehender Unterschied besteht jedoch gegenüber dem von K. H. Meyer und Lüdemann<sup>14)</sup> an Ölsäureestern von Wachsaldehyden beobachteten Effekten, da diese nur in konz. Lösung, nicht aber bei idealer Verdünnung auftreten. — Eine Theorie des neuen Effektes wird noch nicht gegeben. Nach dem bisherigen Stand scheinen sich allgemein Substanzen, deren Moleküle aus locker miteinander verbundenen Ringen bestehen (Perlschnurnoleküle), osmotisch so zu verhalten, als ob die einzelnen Bausteine selbständige Teilchen wären. Die an sich naheliegende Frage, ob sich dieser sog. „Perlschnureffekt“ auch kinetisch im Sinne von selbständig schwingenden Molekülteilen deuten läßt, kann noch nicht entschieden werden.

Vorsitzender: Weitz.

A. Schöberl, Würzburg: „*Über das Keratin der Schafwolle*“<sup>15)</sup>.

Die bisherigen Arbeiten über die Zusammensetzung von Wollekeratin sind lückenhaft. Bei diesem Protein war im Interesse einer genauen Kenntnis des wichtigen Rohstoffes eine quantitative Aufarbeitung des Hydrolysates auf alle Aminosäuren an einer ganz bestimmten Wollsorte zu fordern. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung ließen entweder in der Ausbeute zu wünschen übrig oder sie betrafen nur die Isolierung bestimmter Aminosäuren. Es wurde die von Town und von Brazier entwickelte Kupfersalzmethode zur Abtrennung von Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten mit Erfolg auf Wollekeratin übertragen. Besonders ausführlich ist der S-Gehalt von Wollen untersucht worden. Die Verfolgung der Geschwindigkeit der Hydrolyse von Wollekeratin durch Säuren lieferte den Beweis dafür, daß zur Bestimmung von Cystin mit Phosphorwolframsäure nur ein Bruchteil der Peptidbindungen aufgesprengt sein muß.

Der Angriff von Alkali auf die Wollfaser, der zu starken Faserschädigungen führt, erfolgt im Sinne einer hydrolytischen Aufspaltung der Cystin-SS-Bindungen. Die dabei auf der Faser erzeugten SH-Gruppen ließen sich nachweisen und quantitativ bestimmen. Besonders ausführlich ist die Einwirkung von heißem Wasser auf die Wollfaser bearbeitet worden. Auch in diesem Fall wurden die SS-Bindungen rasch

<sup>12)</sup> Literaturzusammenstellung: F. Klages, I. c.

<sup>13)</sup> Staudinger u. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 [1935]. Staudinger, Kern u. Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2346 [1935].

<sup>14)</sup> Helv. chim. Acta 18, 307 [1935].

<sup>15)</sup> Nach Versuchen von P. Rambacher

angegriffen und hydrolysiert, wobei im Laufe der Zeit größere Mengen des Keratins in Lösung gingen. In dem ungelösten und gelösten Anteil der Faser hatten sich aus dem SS-Schwefel des Cystins andere S-Formen, vermutlich höher oxydierte, gebildet. Heißes Wasser sprengt viele Cystinreste unter völliger Zerstörung aus dem Keratin heraus und schafft damit die Voraussetzung, daß Anteile der Wollfaser in Lösung gehen. Die starke Faserschädigung durch heißes Wasser ist besonders deutlich an dem großen Cystinverlust in der ersten Zeit der Einwirkung zu erkennen. Der in Lösung gehende Anteil der Faser ist noch hochmolekular und läßt sich mit Trypsin verdauen.

Aus dem Vergleich von Gesamt-S zu Cystin-S in Schafwolle konnte eine exakte Methode für einen Schädigungs-nachweis von Wollfasern abgeleitet werden. Für die Anwendung dieser Methode in der Technik wurden Beispiele erörtert. Die Versuche zur Vertiefung unserer Kenntnisse von der Schafwolle werden fortgesetzt.

W. Hieber, München: „Der gegenwärtige Stand der Chemie der Metallcarbonyle“<sup>16)</sup>.

Inhaltsbericht erscheint gesondert in anderem Zusammenhang.

*Aussprache:* Reihlen, Tübingen: Ich betrachte das CO hier als ausgesprochenen Pseudosäurerest, der nicht von 10, sondern von 11 Elektronen umgeben ist und dadurch isoster mit dem NO-Molekül statt mit dem CN'-Ion wird. Dadurch wird der Begriff der „reinen Koordinationsverbindung“ unnötig, das  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  entspricht dann etwa dem  $\text{SnCl}_4$ . Der Aufbau der Kryptonschale des Zentralatoms wird von dieser Auffassung gar nicht berührt. Der Eisencarbonylwasserstoff fällt, wie durch Messung des  $\text{pH}$  mit der Glaselektrode festgestellt wurde, bei der Darstellung aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  nicht als solcher, sondern als  $\text{Ba-Salz}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2\text{Ba}$  an. — Vortr. stellt hierzu fest, daß damit Reihlen seine frühere Auffassung über die Struktur der Metallcarbonyle als Salze organischer Pseudosäuren mit untereinander verbundenen C-Atomen<sup>17)</sup> fallen läßt. Dies wird von Reihlen ausdrücklich bestätigt. Tatsächlich besteht nun zwischen der vom Vortr. von je vertretenen, heute allgemein gültigen und der von Reihlen vorgebrachten Auffassung im Endeffekt Übereinstimmung. Nähere Angaben über das Zustandekommen der Edelgasschale können hypothesenfrei gar nicht gemacht werden. Bezüglich der Bemerkung über das System  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ —Barytlauge wird auf die schon mehrfach in der Literatur diskutierte Anschauung verwiesen<sup>18)</sup>.

H. Reinhold u. K. Schmitt, Gießen: „Über eine Methode zur experimentellen Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des gasförmigen Schwefels.“

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Schwefels wurde gefunden, daß die Leitfähigkeit in bestimmter Weise von der Form des Leitfähigkeitsgefäßes abhängig ist. In einem Gefäß, das freie Kommunikation des Schwefeldampfes gestattet zwischen dem Raum (Temperatur =  $T_{\text{Ag}_2\text{S}}$ ), der den Leitfähigkeitskörper ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ) enthält, und dem Raum (Temperatur =  $T_S$ ;  $T_{\text{Ag}_2\text{S}} > T_S$ ), der den festen oder flüssigen Schwefel enthält, ist die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers größer als in einem Gefäß, in dem beide Räume nur durch eine Capillare miteinander verbunden sind. Durch eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf einer verhältnismäßig kleinen Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes beruht. Es wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, die gestattet, beide Geschwindigkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Hierbei ergab sich eine Halbwertszeit der Dissoziations- (Assoziations-)Geschwindigkeit von der Größenordnung einer Minute.

*Aussprache:* Staudinger, Freiburg: Das Molekül  $\text{S}_8$  des in  $\text{CS}_2$  löslichen Schwefels kann nicht identisch sein<sup>19)</sup> mit dem  $\text{S}_8$  des Schwefeldampfes. Im  $\text{S}_8$  des rhombischen oder monoklinen Schwefels sind die Schwefelatome ringförmig gebunden; beim Erhitzen auf  $\sim 160^\circ$  polymerisieren sich diese  $\text{S}_8$ -Moleküle zu Fadenmolekülen, die bei weiterem Erhitzen und beim Verdampfen in kleinere Bruchstücke zerfallen. Die  $\text{S}_8$ -Moleküle des Schwefeldampfes sind also Bruchstücke des Fadenmoleküls; bei höherem Erhitzen bildet sich durch weitere Entpolymerisation  $\text{S}_8$ . Es

<sup>16)</sup> Vgl. hierzu Hieber, diese Ztschr. **49**, 463 [1936]; **50**, 111, 222 [1937].

<sup>17)</sup> H. Reihlen u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **465**, 72 (bes. S. 91) [1928]; **482**, 161 [1930] und die dort zitierte Literatur.

<sup>18)</sup> Vgl. zuletzt W. Hieber u. E. Fark, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 83 [1938].

<sup>19)</sup> Vgl. H. Staudinger: Tabellen zu den Vorlesungen über allg. anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 83.

wurde versucht, durch rasches Abtrocknen des  $\text{S}_2$ -Dampfes das  $\text{S}_2$  bei tiefer Temperatur herzustellen.  $\text{S}_2$  sollte bei tiefer Temperatur eine blaue Flüssigkeit sein, die bei  $-30^\circ$  bis  $-40^\circ$  siedet. Die Versuche führten bisher zu keinem Erfolg<sup>20)</sup>. Nach den interessanten Untersuchungen des Vortr. besteht die Aussicht, unter Verbesserung der Versuchsbedingungen das  $\text{S}_2$  durch rasches Abkühlen des Dampfes bei tiefer Temperatur zu erhalten.

W. A. Roth, Freiburg: „Die Dissoziationsverhältnisse von Fluorwasserstoff.“

Die Dissoziationsverhältnisse von HF sind trotz aller Untersuchungen (Leitvermögen, Überführungszahlen, Gefrierpunktniedrigungen [ziemlich ungenau!], Verteilungskoeffizienten) ungeklärt.

$K_1 = \Lambda^2 m / \Lambda \infty (\Lambda \infty - \Lambda)$  wird nach älteren und unseren eigenen Messungen in verd. Lösungen ( $m \leq 0,015$ ) mit etwa 0,0007 bei 20 oder  $25^\circ$  fast konstant, während *Fredenhagen* und *Wellmann* ein ständiges Absinken beobachteten (bis 0,00035).  $K_1$  muß mit steigender Temperatur sinken, also gehen die älteren Messungen bei  $25^\circ$  mit unseren bei  $20^\circ$  nicht zusammen, da  $K_1$  bei beiden Temperaturen fast identisch gefunden wurde.

Also mußte versucht werden, eine neue Größe zu messen. Es gelang uns, in Zylinderchen aus Plexiglas  $\text{H}'$  bis zu  $m = 0,01$  hinunter genau zu messen. (Salms Indikatormethode mit verschiedenen Indikatoren; Vergleich mit  $\text{HCl}$ , Korrektur mit den Aktivitätskoeffizienten von  $\text{HCl}$ .) In den verdünntesten Lösungen war  $K_1 = (\text{H}'\gamma)^2 / (m - \text{H}'\gamma)$  bei  $15^\circ = 0,0004$ , bei  $25^\circ = 0,0003$ .

Nach älteren, quantitativ nicht einwandfreien Messungen liegen in halbwegs verdünnten Lösungen außer HF nur die Ionen  $\text{H}'$ ,  $\text{F}'$  und  $\text{HF}_2'$  vor.

Man hat die Gleichungen:  $m = \text{H}' + \text{HF} + \text{HF}_2'$ ;  $\text{H}' = \text{F}' + \text{HF}_2'$ ;  $K_1 = [\text{H}'] \cdot [\text{F}'] / [\text{HF}]$ ;  $K_2 = [\text{F}'] \cdot [\text{HF}] / [\text{HF}_2']$ .  $K_2$  war zu ungefähr 0,02 berechnet worden. Ich probierte, mit welchen Werten von  $K_1$  nach unseren  $\text{H}'$ -Messungen  $K_2$  am wenigsten streute. Bei  $15^\circ$  war das der Fall, wenn man  $K_1 = 0,00040$  setzte ( $K_2 = 0,037 \pm 0,02$ ), bei  $25^\circ$  ergaben sich die besten Resultate ( $K_2 = 0,028 \pm 0,02$ ) mit  $K_1 = 0,00024$ ; mit höheren Werten von  $K_1$  ergaben sich unmöglich Verhältnisse (z. B.  $\text{H}' < \text{F}'$ ).  $K_1 = 0,0007$  ist falsch! Die so errechneten Werte von  $K_1$  gehen mit den nach  $(\text{H}'\gamma)^2 / (m - \text{H}')$  gut zusammen. Dabei war vorausgesetzt, daß die Konzentrationen der Komplexe  $\text{HF}_2'$  in 0,015 bis 0,010 m-Lösungen zu vernachlässigen sind. Genaue Messungen von  $\text{H}'$  und Präzisionsmessungen der Gefrierpunktniedrigung können Klärung bringen, da hier die Sachlage theoretisch am einfachsten liegt. Kennt man  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $Q_1$  und  $Q_2$  sicher, so hat man an den genau bekannten Verdünnungswärmen, die bis zu den kleinsten Konzentrationen positiv sind, eine Kontrolle.

R. Freudenberg, Heidelberg: „Vanillinbereitung aus Lignin“<sup>21)</sup>.

Scherer, Frankfurt a. M.-Höchst: „Über organische Fluorverbindungen“<sup>21a)</sup>.

G. Ehrhart, Frankfurt a. M.: „Neue Synthesen in der Sterinreihe“<sup>22)</sup>.

H. Lux, München: „Neutralpunkt und Äquivalenzpunkt von oxydischen Schmelzen.“

Der saure oder basische Charakter oxydischer Schmelzen läßt sich durch Angabe der  $\text{O}^{2-}$ -Konzentration zahlenmäßig festlegen. Diese kann, wie der Vortragende kürzlich gezeigt hat, durch Potentialmessungen bestimmt werden.

Entspricht die Zusammensetzung eines aus Oxyden aufgebauten Salzes, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , genau der Formel, so ergibt die Messung die  $\text{O}^{2-}$ -Konzentration beim Äquivalenzpunkt der Verbindung. Genau äquivalent zusammengesetzte Schmelzen sind in der Regel nicht stabil, da die Partialdrücke der oxydischen Komponenten nicht im Verhältnis der vorliegenden Zusammensetzung stehen. Wie sich durch Potentialmessungen genau verfolgen läßt, ändert sich beim Überleiten eines indifferenten Gases die Zusammensetzung der Schmelze

<sup>20)</sup> Vgl. H. Staudinger u. W. Kreis, Helv. chim. Acta **8**, 71 [1924].

<sup>21)</sup> Siehe S. 362.

<sup>21a)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Zeitschrift.

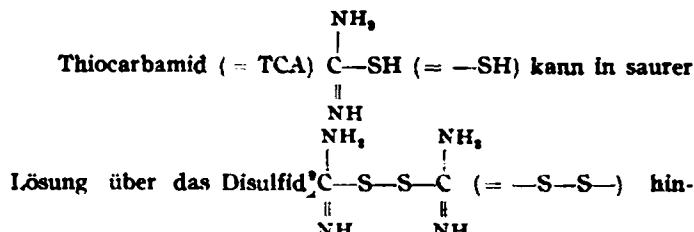
<sup>22)</sup> Siehe S. 363.

so lange, bis das Verhältnis der Partialdrucke der Komponenten der Zusammensetzung entspricht. Dieser stabile Zustand einer Schmelze wird als Neutralpunkt bei bestimmter Temperatur definiert; er kann in beliebiger Entfernung vom Äquivalenzpunkt liegen. Bei Systemen mit mehreren Verbindungen wie  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  gibt es verschiedene Äquivalenzpunkte, aber nur einen Neutralpunkt. Bei reinen Oxyden fallen Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt zusammen.

Die Lage der Äquivalenz- und Neutralpunkte der Schmelzen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{BO}_3$  u. dgl. wurde experimentell bestimmt und im Vortrag an Hand von Lichtbildern besprochen.

**Aussprache:** Jander, Frankfurt a. M., fragt, ob die Methode anwendbar sein wird, um Dissoziationskonstanten von Silcatschmelzen und anderen Schlacken in Oxyde zu ermitteln. — **Vortr.:** Wie schon erwähnt, stellen sich bei  $950^\circ$  in den sehr ähnlichen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen nach Zusatz minimaler Mengen  $\text{Na}_2\text{O}$  reproduzierbare Potentiale ein. Bei der Untersuchung von Silcatschmelzen treten gewisse experimentelle Schwierigkeiten auf, die durch die notwendige höhere Temperatur bedingt sind. Hindernisse grundsätzlicher Art scheinen nicht vorzuliegen.

C. Mahr, Karlsruhe: „*Thiocarbamid als neues maßanalytisches Reduktionsmittel*.“



weg zu Harnstoff und Schwefelsäure oxydiert werden. Bisher wurde stets diese vollständige Oxydation des TCAs zu seiner Bestimmung herangezogen. Sie verläuft jedoch nur in der Wärme rasch genug und kommt für die umgekehrte Titration von Oxydationsmitteln mit TCA-Lösung nicht in Frage. Da eine durch Einwägen genau herstellbare TCA-Lösung ein bequemes und haltbares maßanalytisches Reduktionsmittel darstellen würde, sollte versucht werden, die rasch verlaufende erste Stufe der Oxydation ( $2-\text{SH} + \text{O} = -\text{S}-\text{S}- + \text{H}_2\text{O}$ ) für die maßanalytische Bestimmung stärkerer Oxydationsmittel heranzuziehen. Es entsteht jedoch neben Disulfid stets schon Harnstoff und Sulfat. Setzt man aber vor der Titration eine kleine Menge Kaliumjodid hinzu, so wird die zu starke Oxydationswirkung der zu bestimmenden Stoffe abgepuffert und das TCA stöchiometrisch zum Disulfid oxydiert. Diese Erfahrung konnte schon bei der maßanalytischen Chromatbestimmung mittels TCA verwertet werden<sup>23)</sup>. Das Verfahren hat den Vorteil, daß mit ihm das Chrom auch neben Fe, Cu, Ni, Mo, V und W direkt zu titrieren ist. Neue Versuche zeigten, daß es auf Grund dieses Prinzips möglich ist, das TCA auch mittels Bromat nur bis zum Disulfid zu oxydieren. Infolgedessen kann man Oxydationsmittel wie Bromwasser, Thallium-(III)-salze, Braunstein und Bleidioxyd auf überschüssiges TCA einwirken lassen und mit Bromat zurücktitrieren. Der hierbei nötige Jodidzusatz muß gering gehalten werden, da sich sonst die Einstellung des Gleichgewichtes  $-\text{S}-\text{S}- + 3\text{J}^- \rightleftharpoons 2-\text{SH} + \text{J}_3^-$  störend bemerkbar macht. Um den hierdurch entstehenden Titrierfehler berechnen zu können, wurde die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion durch spektralphotometrische Messung des in Disulfid-Jodid-Gemischen ausgeschiedenen Jods bestimmt. Das hieraus zu  $+0,50$  V berechnete Redoxpotential des  $-\text{SH}/-\text{S}-\text{S}-$ -Systems ist wegen der unbekannten Aktivitäten nur Anhaltspunkt, gibt aber Hinweise auf die weiteren Anwendungsmöglichkeiten der Methode.

M. v. Stackelberg, Bonn: „*Die thermodynamische Bedeutung der polarographischen Reduktionspotentiale*“<sup>24)</sup>.

Die bei der polarographischen Analyse (Heyrovsky) aufgenommenen Stromspannungskurven zeigen stufenartige Anstiege der Stromstärke („Wellen“), die durch die Reduktions-

vorgänge an der Tropfkathode verursacht sind. Es ist bekannt, daß bei der Reduktion eines gelösten Stoffes zu einem ebenfalls löslichen Reduktionsprodukt (z. B.  $\text{Cr}^{+++} \rightarrow \text{Cr}^{++}$ ) das „Halbwellenpotential“ gleich dem Redox-Normalpotential ist, falls der Vorgang reversibel verläuft. Es wird gezeigt, daß darüber hinaus die ganze Welle der üblichen Molenbruch-Potential-Kurve des Redoxsystems entspricht, denn die relative Stromstärke  $i/i_0$  des Polarogramms ( $i_0 = \text{Diffusionsstromstärke}$ ) ist gleich dem Molenbruch der reduzierten Substanz. Dies kommt durch ein Zusammenspiel des Reduktions- und Diffusionsvorganges zustande. — Zur Bestimmung von Redox-Normalpotentialen ist die polarographische Methode u. U. gut geeignet. Es wird für eine Reihe reversibel reduzierbarer organischer Farbstoffe die Übereinstimmung polarographisch bestimmter Halbwellenpotentiale mit den bekannten Redoxpotentialen gezeigt.

Bei der Reduktion zu Metall (z. B.  $\text{Zn}^{++} \rightarrow \text{Zn}$ ) an der Tropfkathode diffundiert die reduzierte Substanz in das Innere des Quecksilbertropfens hinein. Bis auf diese Diffusionsrichtung bleibt aber alles unverändert. Das Halbwellenpotential entspricht daher dem Potential einer Amalgamelektrode, in der das Amalgam die gleiche Konzentration in Mol/l hat wie die Lösung an den reduzierbaren Ionen. Ist der Aktivitätskoeffizient des verdünnten Amalgams bekannt, so kann das Halbwellenpotential in Beziehung zum Normalpotential des Metalls gesetzt werden. Eine Gegenüberstellung von empirisch gefundenen Halbwellenpotentialen mit aus den Normalpotentialen berechneten zeigt gute Übereinstimmung.

E. Wiberg u. O. Stecher, München: „*Zur Frage der Existenz flüchtiger Aluminiumwasserstoffe*“ (vorgetragen von E. Wiberg).

Die im Periodischen System bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente sowie das Bor bilden flüchtige Wasserstoffverbindungen.

Um zu prüfen, ob auch das Homologe des Bors, das Aluminium, zur Bildung derartiger Verbindungen befähigt ist, wurde ein Gemisch von Trimethyl-aluminium und Wasserstoff der Einwirkung einer Glimmentladung unterworfen. Dabei entstand neben Äthan und festen, an der Luft Feuer fassenden und mit Wasser lebhaft reagierenden Substanzen eine viscose, jedoch im Hochvakuum bei Zimmertemperatur destillierbare, farblose Flüssigkeit, die als das Tetramethyl-derivat eines Aluminiumwasserstoffs  $\text{Al}_4\text{H}_8$  („Di-aluan“) identifiziert werden konnte.

Dieses „Tetramethyl-dialuan“  $\text{Al}_4\text{H}_8\text{R}_4$ , das sich an der Luft mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet und dabei mit purpurfarbener Flamme verbrennt, entspricht in seiner Zusammensetzung dem bereits bekannten Tetramethyl-diboran  $\text{B}_4\text{H}_10\text{R}_4$ . Wie dieses wird es von Wasser augenblicklich unter Entwicklung von Wasserstoff und Methan zersetzt:  $\text{Al}_4\text{H}_8\text{R}_4 + 6\text{HOH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{RH} + 2\text{H}_2$ . Beim Erwärmen auf über  $160^\circ$  disproportioniert es sich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in Trimethyl-aluminium und den zugrunde liegenden Aluminiumwasserstoff:



Letzterer kann aber nicht gefaßt werden, da er bei der zur Disproportionierung erforderlichen Versuchstemperatur bereits unter Bildung von Wasserstoff und Abscheidung eines hochglanzenden Aluminiumspiegels zerfällt:  $\text{Al}_3\text{H}_6 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{H}_2$ .

Versuche, das Disproportionierungsgleichgewicht bei Zimmertemperatur durch Auffangen des Trimethyl-aluminiums als Äther-Additionsverbindung nach rechts zu verschieben und so das Dialuan  $\text{Al}_4\text{H}_8$  unzersetzt bei Raumtemperatur zu erhalten, führten nicht zum Ziele, da die bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht (1) vorliegende Trimethyl-aluminium-konzentration zur Bildung der Additionsverbindung nicht ausreicht, der Äther also mit Tetramethyl-dialuan nicht in Reaktion tritt. Dies ist erst bei erhöhter Temperatur der Fall, wobei jedoch wieder Zerfall des Aluminiumwasserstoffs eintritt und zugleich eine direkte Reaktion des Äthers mit dem Tetramethyl-dialuan unter Äthanbildung erfolgt:  $\text{Al}_4\text{H}_8\text{R}_4 + 2\text{R}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OR})_3 + 2\text{RH}$ . Die Versuche zur Gewinnung des reinen Aluminiumwasserstoffs werden fortgesetzt; ebenso sind Versuche zur Umsetzung flüchtiger Methylverbindungen anderer Metalle mit Wasserstoff in der Glimmentladung im Gange.

<sup>23)</sup> C. Mahr u. H. Ohle, diese Ztschr. 52, 238 [1939].

<sup>24)</sup> Zur polarographischen Methode vgl. Winkel u. Prosko, diese Ztschr. 50, 18 [1937].

Sehr erschwert wurde die vorstehende Untersuchung dadurch, daß  $\text{Al}_2\text{H}_5\text{R}_4$  mit Trimethyl-aluminium azeotrop Gemische bildet, die durch Fraktionierung im Hochvakuum nicht zu trennen sind und die infolge Verschiebung des Gleichgewichts (1) nach links auch bei erhöhter Temperatur keinen Zerfall unter Bildung von Aluminium und Wasserstoff mehr zeigen. In solchen Fällen mußte die Trennung auf chemischem Wege (Umsetzung des Trimethyl-aluminiums mit Äther) erfolgen.

Im Zusammenhang mit der obigen Untersuchung wurde eine Darstellungsmethode für das Trimethyl-aluminium ausgearbeitet, welche diese Verbindung bequemer zugänglich macht. Durch Fraktionierung im Hochvakuum wurde dann die Verbindung erstmalig vollkommen rein isoliert und durch physikalische Daten und chemische Umsetzungen charakterisiert. Dabei ergab sich beispielsweise, daß der Schmelzpunkt nicht, wie in der Literatur angegeben, bei  $0^\circ$ , sondern bei  $15,2^\circ$  liegt, und daß die Additionsverbindung mit Äther nicht die Zusammensetzung  $4\text{AlR}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}$ , sondern die Zusammensetzung  $\text{AlR}_3 \cdot \text{R}_2\text{O}$  besitzt.

Vorsitzender: Freudenberg.

H. Schmitz u. H.-J. Schumacher, Frankfurt a. M.: „Die Bildung von Vinylacetylen in homogener Katalyse.“

Die aliphatischen Polymerisationsprodukte des Acetylen wurde zuerst von Nieuwland u. Mitarb.<sup>21)</sup> auf katalytischem Wege dargestellt. Es wurde hierbei eine konzentrierte, schwach saure wässrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CuCl}$  mit Acetylen gesättigt. Aus der Lösung ließen sich nach mehreren Stunden die Polymeren Monovinylacetylen  $\text{C}_4\text{H}_6$  (MVA), Divinylacetylen  $\text{C}_6\text{H}_6$  (DVA) und das Tetramere  $\text{C}_8\text{H}_8$  abdestillieren. Der prozentuale Anteil an MVA stieg mit abnehmender Versuchsdauer.

Ein möglicher Bildungsmechanismus wurde von Nieuwland kurz erörtert ohne Berücksichtigung der in der Lösung gebildeten gelben  $\text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ -Komplexe, über deren Zusammensetzung keine genaueren Angaben gemacht werden. Erst Zürich u. Ginsburg<sup>22)</sup> beschreiben einen Komplex  $6\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{C}_4\text{H}_6$  von hellgelbem, kristallinischem Aussehen, der aus der Lösung bei Sättigung mit Acetylen ausfällt. Beim Abpumpen des Acetylen verschwindet der Niederschlag wieder, bis völlige Aufhellung der gelben Lösung eintritt. Demnach liegt in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Komplex und seinen Komponenten vor.

Um MVA technisch in größeren Mengen herstellen zu können, entwickelten Carter u. Downing<sup>23)</sup> ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren, bei dem das Acetylen im Kreislauf durch die Katalysatorlösung (50–100°) gepumpt wurde. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit und des Berührungsgrades ließen sich bis zu 95% MVA neben DVA erhalten. Bestimmte Angaben über den Einfluß der Katalysatorkonzentration, des Acetylendruckes und der Temperatur lagen nicht vor.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, durch Variation der verschiedenen Faktoren die günstigsten Bedingungen für die Bildung des MVA zu ermitteln und möglicherweise Anhaltspunkte für den Bildungsmechanismus zu erhalten. Die gebildeten Polymeren wurden nach Verlassen der Katalysatorlösungen (jeweils 1 l) durch Kondensation bei  $-70$  bis  $-79^\circ$  aus dem Acetylen entfernt. Das unverbrauchte Acetylen wurde nach Zusatz von frischem Gas wieder durch den Katalysator gepumpt. Das untersuchte Druckgebiet lag zwischen 1,0 und 2,5 ata Gesamtdruck; die Temperatur wurde zwischen  $60^\circ$  und  $110^\circ$  geändert.

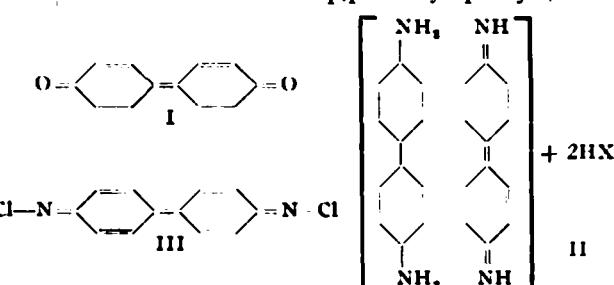
Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit (variiert zwischen 100 und 650 l/h) äußert sich darin, daß mit deren Erhöhung der Partialdruck des Acetylen und infolgedessen die Ausbeute an Polymeren, die hier nur aus MVA und DVA bestehen, gesteigert wird. Der prozentuale Anteil an MVA steigt ebenfalls zunächst, ändert sich aber dann oberhalb einer gewissen Grenze ( $\sim 400$  l/h) nur noch sehr wenig. Die Versuche über den Einfluß des Acetylendruckes, der Katalysator-

konzentration und der Temperatur wurden daher mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 400 l/h und einer Rührgeschwindigkeit von  $\sim 1300$  U/min ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Ausbeuten bei den einzelnen Katalysatoren ( $\text{CuCl}$ -Konzentration 25–45 Gew.-%,  $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$  bis  $1:1,5$  Mol) dem über der Lösung herrschenden Acetylenpartialdruck proportional sind. Da durch Löslichkeitsmessungen festgestellt wurde, daß die von den Katalysatoren gelöste Acetylenmenge in dem untersuchten Druckgebiet oberhalb  $60^\circ$  dem Acetylendruck proportional ist, sind auch die Ausbeuten an Polymerisat der gelösten Acetylenmenge proportional. Bei konstanter Acetylen- und  $\text{CuCl}$ -Konzentration werden die Ausbeuten durch Änderung der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration nicht beeinflußt. Allerdings wird die Löslichkeit des Acetylen durch Erhöhung der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration stark herabgesetzt. In den durch die Versuchsbedingungen festgelegten Grenzen sind die Ausbeuten bei konstanter Acetylenkonzentration der  $\text{CuCl}$ -Konzentration proportional. Durch Erhöhung der  $\text{CuCl}$ -Konzentration und der Temperatur steigt der prozentuale Anteil an DVA.

Die Versuche ermöglichen es, festzustellen, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, um bei gegebener Katalysatorlösung die besten Ausbeuten an Polymeren zu erhalten. Es ist dagegen nicht möglich, ein eindeutiges Bild von dem Bildungsmechanismus zu geben. Es kann lediglich festgestellt werden, daß praktisch alles Acetylen in Komplexform vorliegt und daß sich, wie der Einfluß der  $\text{CuCl}$ -Konzentration ergibt, in der Lösung mindestens zwei Acetylenkomplexe mit verschiedenem  $\text{CuCl}$ -Gehalt im Gleichgewicht befinden, von denen derjenige mit dem höheren  $\text{CuCl}$ -Gehalt der für die Reaktion  $2\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_6$  aktive Komplex ist. Ob dieser der von Zürich gefundene (s. o.) ist, läßt sich nicht entscheiden.

W. Theilacker, Tübingen: „Zur Struktur der Doppelbindung.“

Die Theorie verlangt für die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ein ebenes, starres Modell, die Substituenten an den C-Atomen der Doppelbindung liegen mit diesen in einer Ebene, die Drehbarkeit um die Achse der Bindung ist aufgehoben bzw. so weit eingeschränkt, daß nur noch Pendelschwingungen um die ebene Lage als Gleichgewichtslage möglich sind. Die Frage, ob die doppelte Bindung auch dann noch stabil ist, wenn eine gewisse Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander stattgefunden hat, wurde experimentell am Beispiel des Diphenochinons (I) untersucht, da hier die Möglichkeit vorhanden ist, die ebene Anordnung um die mittlere Doppelbindung durch Einführung von Substituenten in o-Stellung zu dieser Bindung (2,2'- und 6,6'-Stellung) zu stören, wie aus der Diphenylisomerie hervorgeht. Aus experimentellen Gründen wurden nicht substituierte p,p'-Dioxydiphenyle, sondern



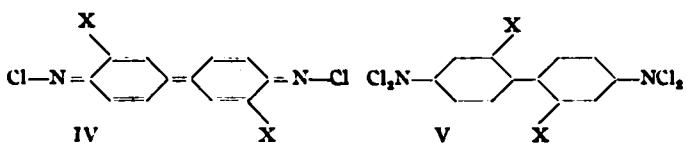
Benzidine untersucht, da auch sie imstande sind, Derivate des Diphenochinons zu bilden. So liefert Benzidin selbst mit Oxydationsmitteln merichinoide Verbindungen vom Typ II, die auf der Bildung des Diphenochinon-diimins beruhen, mit  $\text{HOCl}$  in Äther das Diphenochinon-bischlorimin (III). Von substituierten Benzidinen (2,2',6,6'- und 3,3',5,5'-Tetrachlor-, 2,2'- und 3,3'-Dichlor-, Dimethyl- und Dimethoxy-benzidin) geben alle in 3- und 5-Stellung substituierten Verbindungen grüne bis blaue merichinoide Derivate, bei dem in 2- und 6-Stellung substituierten Benzidinen bleibt diese Reaktion aus. Es treten zwar in letzterem Falle mit starken Oxydationsmitteln gelbbraune bis weinrote Farbungen auf, doch ist dies nicht auf Bildung von Diphenochinonderivaten zurückzuführen. Mit  $\text{HOCl}$  in Äther bilden die 3,3'-Derivate wie das Benzidin charakteristisch blutrot bis schwarzrot gefärbte, schwerlösliche und beständige Bis-

<sup>21)</sup> J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing u. A. S. Carter, J. Amer. chem. Soc. 53, 4197 [1931].

<sup>22)</sup> L. G. Zürich u. A. A. Ginsburg, Shurnal Obschischej. Chimii 5, 1468 [1937].

<sup>23)</sup> A. S. Carter u. F. B. Downing, Amer. Pat. 2048838 [1936].

chloramine (IV), die in 2- und 6-Stellung substituierten Benzidine dagegen gelb bis gelbrot gefärbte, leichtlösliche und außerordentlich unbeständige Bis-dichloramine (V). Es



bleibt dennoch in allen Fällen, bei denen 4 oder 2 Substituenten in o-Stellung zur Diphenylbindung vorhanden sind, die Bildung der Diphenochinongruppierung aus. Da dazu bereits 2 sehr kleine Substituenten ( $\text{OCH}_3$ ) genügen, beweist dies, daß die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung gegen räumliche Störungen sehr empfindlich ist.

G. Hahn, Frankfurt a. M.: „Über das Bienengift“<sup>20</sup>).

Das durch fraktionierte Extraktion trocknen Rohgiftes mit Alkohol steigenden Wassergehaltes vorgereinigte Bienengift konnte durch fraktionierte Dialyse in eine schnelldialysierende, krampferregende Komponente I, und eine sehr viel langsamer dialysierende Komponente II, die anscheinend das Atemzentrum lähmt, zerlegt werden. Komponente I erwies sich als wasserlösliche, schwache Säure (Eiweißreaktion negativ), während Komponente II eine wasserunlösliche Base mit positiver Eiweißreaktion ist, so daß sich mit Ammoniak eine einfache chemische Trennung bewerkstelligen ließ. Da Komp. I mit Komp. II im Sinne des Schemas:



zu in Wasser hydrolysierendem Salz vereinigt sind, muß zur vollständigen Trennung die konzentrierte, wässrige Lösung des Bienengiftes bei  $0^\circ$  mit Ammoniakgas gesättigt werden. Abzentrifugiert, erweist sich die flockig ausgefallene Komp. II als unbegrenzt lange haltbar, während die Komp. I — im nativen Gift ebenfalls haltbar — ihre Wirksamkeit schon nach 14-tägigem Stehen einbüßt. Entsprechend der Hydrolyse des Salzes ist die Trennung durch Dialyse  $\text{pH}$ -abhängig. Bei  $\text{pH} = 6$  ist zur wirkungsreinen Abtrennung der Komp. I nur ein Drittel der Zeit notwendig als bei  $\text{pH} = 4$ . Da auch Komp. II dialysiert, stellt nur die Ammoniakfällung eine quantitative Trennung dar. In Wasser ist trocknes Bienengift wegen der Hydrolyse nur mit geringfügigem Säurezusatz klar löslich. Die kleine Menge Ameisensäure im nativen Gift hat wahrscheinlich neben der Konservierung diese Bedeutung. Magnesium ist (funkenspektrographisch ermittelt) das einzige zu 0,4% im Rohgift als Magnesiumphosphat vorkommende Metall, neben Spuren Kupfer und Calcium.

H. Rochelmeyer, Frankfurt a. M.: „Zur Chemie der Sterinalkaloide“<sup>21</sup>).

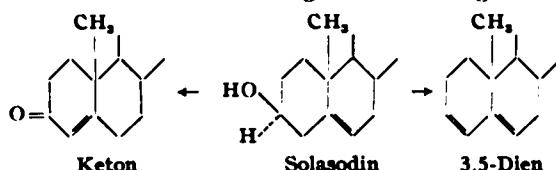
Solanum xanthocarpum spielt in der eingeborenen Hindu-medizin eine große Rolle als Heilmittel gegen Asthma, Fieber und Herzkrankheiten. Diese Pflanze ist deshalb in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Vortr. berichtet anschließend über eigene Ergebnisse.

Die Droge enthält ein Glykoalkaloid, das bei der Verseifung neben der Zuckerkomponente ein Alkaloid vom Schmp.  $199^\circ$  liefert; letzteres ist — wie in Übereinstimmung mit amerikanischen Arbeitskreisen festgestellt wurde — identisch mit dem von Oddo u. Mitarb. bearbeiteten Solasodin. Vortr. konnte vor einiger Zeit zeigen, daß dieses Aglykon zur Reihe der Sterinalkaloide gehört. Auf Grund zahlreicher Analysen des Solasodins und seiner Derivate schlägt er die Summenformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}$  oder  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}$  für das Alkaloid vor; die wasserstoffärmere Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{N}$ , die eine einfache Beziehung zum Solatubin ermöglichen würde, ist aus analytischen Gründen unwahrscheinlicher. Das Alkaloid besitzt zwei aktive Wasserstoffatome und nimmt bei der Hydrierung die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff auf. Eine

OH-Gruppe am  $\text{C}_5$ -Atom bildet kristallisierte Monoacylderivate; sie läßt sich durch Behandlung mit tert. Aluminiumbutylat in ein Keton überführen, das nicht mehr mit Digitonin färbbar ist und bei der Absorption im Ultravioletten das typische Maximum  $\alpha, \beta$  = ungesättigter Ketone zeigt.

Bei der Verseifung des Solasonins fällt außer dem Solasodin noch ein weiterer Körper vom Schmp.  $176^\circ$  an, der ein Wasserabspaltungsprodukt des Solasodins ist. Er enthält ein System konjugierter Doppelbindungen in 2 Ringen und ist dem  $\Delta 3,5$ -Solatubin analog.

Diese leichte Wasserabspaltbarkeit bei den Sterinalkaloiden mit der Konfiguration eines  $\beta, \gamma$  = ungesättigten Alkohols (an  $\text{C}_5$ ) wurde an glykosidischen und Acylverbindungen im Vergleich zu entsprechenden N-freien Alkoholen (Cholesterin) untersucht; es ergibt sich kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied, der auf das Fehlen des die Löslichkeit erhöhenden Stickstoffs zurückzuführen ist. Die entstehenden Diene zeigen erhebliche Differenzen in ihren physikalischen Konstanten und werden als ein Isomerengemisch von  $\Delta 3,5$ - und  $\Delta 2,4$ -Dienen identifiziert. Diese Ergebnisse und die entsprechenden chemischen Beweise ergaben auch folgende Teilstruktur des Solasodins und seiner Derivate, die den beim Solatubin erzielten Ergebnissen analog sind.



## NEUE BUCHER

**Chemische Physik der Metalle und Legierungen.** Von Prof. U. Dehlinger. Band III von Physik u. Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. VIII u. 174 S. mit 41 Abbildungen. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. Preis geh. RM. 10,40, geb. RM. 12,—.

Es ist keine Frage, daß ein nicht geringer Teil der Fortschritte auf dem Gebiete der Metallkunde durch die atomistische Betrachtung der Zustände und Vorgänge in den Metallen erreicht wurde. Diese Behandlungsweise hat sehr verschiedene Seiten: Sie liefert bestimmte Modellvorstellungen, welche — wenn sie überhaupt fruchtbar sind — zu neuen Versuchen führen; sie setzt den Physiker aber auch in den Stand, gewisse Annahmen und Vorstellungen rechnerisch durchzuführen und hieraus quantitative Aussagen über die Bindungskräfte in den Metallen, also über den metallischen Zustand zu machen, darüber hinaus aber auch über die Wirkung bestimmter Legierungsbildungen, den Einfluß der Temperatur auf die Art dieser Legierungsbildung und dergleichen mehr.

Der Verfasser stellt sich die Aufgabe, alles das, was man über diese sehr vielseitigen Probleme weiß und durch Kombination von Thermodynamik und atomistischer Statistik quantitativ fassen kann, in möglichst strenger und dabei durchweg anschaulicher Form darzustellen. Er ist wie in seiner eigenen wissenschaftlichen Forschung auch hier bestrebt, in engster Fühlung mit dem Experiment zu bleiben. So nimmt die Darstellung experimenteller Ergebnisse einen großen Raum ein. Die Rechnungen sind nirgends übermäßig schwer; und überall, das sei hier besonders betont, wird versucht, durch anschauliche oder modellmäßige Betrachtungen ein wirkliches physikalisches Verständnis zu fördern.

Aus dem Inhalt seien erwähnt die Probleme der allotropen Umwandlungen und der Überstruktur, das Problem der Bronzen (Hume-Rothery-Legierungen), die Behandlung der ferromagnetischen Legierungen und ganz besonders die ausführliche Behandlung der Ausscheidungsvorgänge und ihres Mechanismus. Auf den meisten Gebieten hat der Verfasser durch eigene Arbeit fördernd eingegriffen. Man merkt diese tiefe Vertrautheit mit den Problemen besonders an der oft eigenwilligen Behandlungsart, die jeden freuen wird, der das Buch als Hilfe für selbständige Forschungsarbeit benutzt. Wer sich überhaupt mit dem Metallproblem befaßt, gleichgültig, ob nach theoretischen oder praktischen Gesichtspunkten, der sollte sich Klarheit über die von Dehlinger hier so ausgezeichnet diskutierten Fragen verschaffen. W. Gerlach. [BB. 80.]

<sup>20</sup> Hahn u. Mitarb., I. Mitteil. Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2401 [1936]. II. Mitteil. ebenda **69**, 2764 [1936]. III. Mitteil. ebenda **70**, 681 [1937]. IV. Mitteil. ebenda **70**, 1637 [1937]. V. Mitteil. ebenda **72**, im Druck; Zusammenfassung: Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 57 [1939].

<sup>21</sup> S. a. Rochelmeyer, diese Ztschr. **61**, 772 [1938].