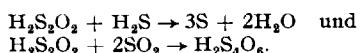


## Chemiedozententagung Mittel- und Ostdeutschland in Jena

30. Juni bis 2. Juli 1939

## H. Stamm, Halle: „Zum Mechanismus der Bildung von Polythionsäuren.“

Vortr. hat zusammen mit H. Wintzer<sup>1)</sup> vor einiger Zeit die Reaktionen der thioschwefligen Säure zu studieren begonnen. Es zeigte sich dabei, daß  $H_2S_2O_2$  ein Oxydationsmittel ist, was im Gegensatz zu den Vermutungen älterer Autoren steht. Mit Hilfe dieser Oxydationswirkung gelang es Vortr. und M. Goehring sicherzustellen, daß thioschweflige Säure das Primärprodukt der Umsetzung zwischen  $H_2S$  und  $SO_2$  in wäßriger Lösung ist<sup>2)</sup>.  $H_2S_2O_2$  reagiert im weiteren Verlauf der Wackenroderschen Reaktion mit  $H_2S$  unter Bildung von Schwefel und mit  $H_2SO_3$  unter Bildung von Tetrathionsäure nach den Gleichungen:



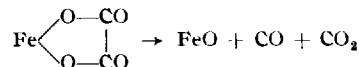
Die Isolierung dieser Teilumsetzungen der Wackenroderschen Reaktion wurde experimentell dadurch erreicht, daß man Dimethylthiosulfit  $S_2(OCH_3)_2$  bei Gegenwart von  $H_2S$  bzw. von  $H_2SO_3$  verseifte. Führt man diese Verseifung in neutraler Lösung und in Gegenwart von 3 oder mehr Molekülen Bisulfit auf 1 Molekül Thiosulfit durch, so erhält man durch „Sulfitabbau“ des Tetrathionats äquimolekulare Mengen Trithionat und Thiosulfat. Auch die Umsetzung zwischen  $H_2S$  und  $SO_2$  in wäßriger Lösung kann durch Anwendung der berechneten Mengen so geleitet werden, daß lediglich Trithionat und Thiosulfat entstehen. Die bei diesen Untersuchungen festgestellten quantitativen Verhältnisse schließen aus, daß Pentathionsäure bei der Wackenroderschen Umsetzung die zuerst entstehende Polythionsäure ist, wie von einigen Autoren behauptet wurde. Pentathionsäure entsteht entweder während des Abbaus von Tetrathionsäure durch  $H_2S$  oder durch  $H_2SO_3$ , oder, wie Vortr. gefunden hat, ebenso wie höhere Polythionsäuren bei der Einwirkung von  $H_2S_2O_2$  auf  $H_2S_2O_3$ .

*Aussprache:* Schenk, Königsberg: Daß SO nicht Zwischenprodukt der Polythionsäurebildung sein kann, wurde von mir schon vor Jahren gezeigt und auch auf  $H_2S_2O_2$  als wahrscheinlichstes Zwischenprodukt hingewiesen. O. v. Deines hat danach auch weitere Argumente für die Richtigkeit dieser Ansicht beigebracht. Ich stimme deshalb den Ansichten des Vortr. zu, halte sie aber bisher keineswegs für erwiesen, da die bei der Verseifung der Alkylthiosulfite beobachteten Erscheinungen nicht notwendig der  $H_2S_2O_2$  zugeschrieben zu werden brauchen. — Vortr.: Da die bei der Verseifung der Alkylthiosulfite beobachteten Oxydationsreaktionen keiner bisher bekannten Schwefelverbindung zugeschrieben werden können, besteht kein Grund, die vom Vortr. mitgeteilten Versuchsergebnisse nicht durch die Annahme zu deuten, daß bei der Verseifung der Ester zuerst die zugehörige freie Säure, in diesem Falle also  $H_2S_2O_2$ , entsteht. Daß  $H_2S_2O_2$  das wahrscheinlichste Primärprodukt der Wackenroderschen Reaktion sei, haben bereits viele Jahre vor Schenk Foerster und Hornig betont, doch sind endgültige experimentelle Beweise dafür erst vom Vortr. erbracht worden. Die Annahme von O. v. Deines, daß  $H_2S_2O_2$  ein starkes Reduktionsmittel sei, ist falsch. Vor Schenk hat auch schon Ch. J. Hansen darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung zwischen  $H_2S$  und  $SO_2$  kein Anlaß zur Bildung von SO besteht. Vortr. konnte zeigen, daß die Entstehung der Polythionsäuren sich sehr gut ohne Annahme des hypothetischen Zwischenproduktes SO erklären läßt.

## P. L. Günther, Breslau: „Darstellung von reinem Ferrooxyd.“

Es ist bisher nur L. Wöhler und R. Günther gelungen, reines Ferrooxyd in kleinen Mengen durch Reduktion von Ferrooxyd mit einem Gemisch von  $H_2$  und  $H_2O$  unter besonderen Bedingungen herzustellen<sup>3)</sup>. Alle Versuche, FeO durch thermische Zersetzung von Ferrooxalat unter Luftabschluß zu erhalten, führten zu Produkten, die mehr oder weniger stark mit  $Fe_3O_4$ , Fe und C verunreinigt waren. Durch eine umfassende Analyse der gasförmigen und festen Zersetzungprodukte, die bei dem thermischen Zerfall des Ferrooxalats

gebildet werden, konnte gezeigt werden, daß sich an die primäre Zerfallsreaktion



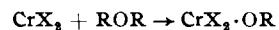
drei Folgereaktionen anschließen:

1.  $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$
  2.  $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
  3.  $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
- Diese drei Nebenreaktionen lassen sich durch Einhaltung bestimmter Bedingungen vollkommen ausschalten. Führt man die Zersetzung bei rund  $900^\circ$  durch und sorgt dafür, daß die gasförmigen Zersetzungprodukte der mit großer Geschwindigkeit ablaufenden Reaktion sehr schnell abgesaugt werden, so erhält man pro Mol Oxalat je ein Mol  $\text{CO}_2$  und CO. Das Reaktionsprodukt muß auf Zimmertemperatur abgeschreckt werden, damit eine Umwandlung nach 1. vermieden wird. Ein auf diese Weise dargestelltes Produkt enthält  $99,98\%$  FeO,  $0,01\%$  C.

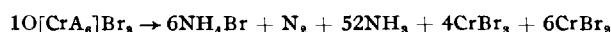
*Aussprache:* Hein, Leipzig, möchte Näheres über das magnetochemische Verhalten dieses reinen Ferrooxyds wissen, nachdem Klemm die Ansicht geäußert hat, daß ganz reines FeO unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht möglich sei. — Wie Vortr. mitteilt, sind aber magnetochemische Untersuchungen bisher noch nicht durchgeführt worden.

## Fr. Hein, Leipzig: „Beiträge zur Komplexchemie des Chroms.“

1. Seinerzeit war festgestellt worden, daß Chrom(II)-haloide Äther spalten:



Die entstehenden Chromdihalogenäthylate konnten in Form definierter Amminkomplexe, z. B.  $[\text{CrX}_2\text{OR} \cdot 3\text{NH}_3]$ , gefaßt werden. Entspr. Umsetzungen ergaben auch Methyläther, Benzyläther, Dibenzyläther und Dioxan. Dagegen waren aromatische Äther, wie Anisol, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur passiv. Die auffallende Passivität der Chrom(III)-haloide regte zu Versuchen mit dem aktiven  $\text{CrBr}_3$  von W. Biltz u. Birk an. Die Versuche zur Bereitung dieses  $\beta\text{-CrBr}_3$  ergaben bei uns im Durchschnitt folgenden Abbauverlauf:



d. h. es entstanden stets in beträchtlichen Mengen  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{CrBr}_2$ . Dieses ließ sich nun auf Grund unserer Ätherspaltung vom  $\text{CrBr}_3$  trennen, das die für das  $\beta\text{-CrBr}_3$  angegebene Aktivität gegen Wasser, nach unseren Beobachtungen auch gegen Alkohole zeigte, gegen Äther aber passiv war. (Mit H. Kraft.)

2. Interesse an Nichtelektrolytkomplexen vom Typ  $[\text{CrX}_2\text{Py}_3]$  (Py = Pyridin) führte zur Darstellung des dem  $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{Py}]$  analogen  $[\text{CrBr}_3 \cdot 3\text{Py}]$  aus den Komponenten. Entsprechende Darstellung des  $[\text{CrJ}_3 \cdot 3\text{Py}]$  war nicht möglich, da das  $\text{CrJ}_3$  noch nicht bekannt ist. Umsetzungen der wäßrigen Lösungen des  $[\text{Cr}(\text{OH}_3\text{x})\text{J}_3]$  mit Pyridin führten zu basischen Komplexen:  $[\text{CrOH} \cdot 5\text{Py}] \text{J}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses verliert isoliert spontan Pyridin und Wasser unter Bildung eines mutmaßlichen 2-Kernkomplexes  $[\text{CrOH}(\text{OH}_2) \cdot 2\text{Py}] \text{J}_2$ . Diese braunen Verbindungen gehen mit viel Wasser in graugrüne jodärmere Produkte —  $\text{Cr}_2\text{Py}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_5 \text{J}$  — über. (G. Bähr.)

3. Bedürfnis nach stabilen Cr(II)-Komplexen führte zur Feststellung, daß die Umsetzung von wäßrigen Cr(II)-jodid-Lösungen mit Hydrazin nicht das  $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$  ergibt, wie Traube u. Passarge meinen, sondern auch einen komplizierten Öl-Komplex  $\text{Cr}_4(\text{OH})_4\text{J}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Nur die Wechselwirkung von wasserfreiem Hydrazin mit gleichfalls wasserfreiem  $\text{CrJ}_2$  ergab ein normales Hydrazinat:  $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2]$ , das über Schwefelsäure in das  $\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2$  übergeht. Beide sind tief kirschrot und sehr hygroskopisch. Die Reaktionsenergie ist sehr groß und veranlaßte zu analogen Umsetzungen des  $\text{CrCl}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Hydrazin. Diese verläuft sogar explosionsartig. (G. Bähr.)

<sup>1)</sup> H. Stamm u. H. Wintzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 [1938]; vgl. a. diese Ztschr. 51, 838 [1938].

<sup>2)</sup> H. Stamm u. M. Goehring, Naturwiss. 27, 317 [1939].

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 276 [1923].

4. Analoge Versuche mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl führten zum schwarzbraunen  $[\text{Cr}(\text{Dipy})_3]\text{J}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , das im Gegensatz zum entspr. Ferrokomplex außerordentlich luftempfindlich ist und in Pyridinlösung merkwürdige Farbreaktionen mit  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{CO}$  liefert. (G. Bähr.)

*Aussprache:* Gleu, Jena: Sind die durch Ätherspaltung erhaltenen Cr(III)-triammine weiter untersucht worden? Das Ergebnis wäre interessant wegen der Möglichkeit des Auftretens von stereo-isomeren Reihen, die bisher bei den Cr(III)-triamminen nicht eindeutig charakterisiert sind. Vor allem würden Beziehungen festgestellt werden können zu den Cr(III)-triamminen, die unter Anwendung von  $[\text{Cr}(\text{IV})(\text{NH}_3)_5(\text{O}_4)]$  als Ausgangsmaterial schon vor langer Zeit von Werner u. anderem dargestellt worden sind. — Vortr.: Eingehendere Konstitutionsermittlungen, insbes. in bezug auf die räumliche Anordnung, sind noch nicht durchgeführt worden. — Butenandt, Berlin-Dahlem: Sind Versuche unternommen, die Spaltung aliphatischer Äther mit Cr(II)-halogeniden in der organischen Chemie präparativ zu verwerten? — Vortr.: Wir selbst haben derartige Versuche nicht unternommen, da sie uns zu sehr von unserem eigentlichen Arbeitsgebiet abgelenkt hätten. Auch sind uns entsprech. Versuche von anderer (technischer) Seite nicht bekannt. Es erscheint uns aber durchaus möglich, daß diese Ätherspaltung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, präparativ angewandt werden kann. — Stamm, Halle: Wird es möglich sein, die  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridylchromkomplexe als Redox-Indicatoren für sehr hohe Reduktionspotentiale zu verwenden? — Vortr.: Versuche in dieser Richtung sind noch nicht ausgeführt worden, es erscheint angesichts der Eigenschaften des  $[\text{Cr}(\text{Dipy})_5]_{\text{J}_2} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aber durchaus möglich, es in solcher Weise zu verwenden. — Zur Frage Ruff, Breslau: Nach allem habe ich doch den Eindruck, daß die Unterschiede des aktiven Chrom-(III)-bromids vom gewöhnlichen  $\text{CrBr}_3$  solche der Ordnung sind.

K. Gleu, Jena: „Fortschritte auf dem Gebiet der Ruthenammine“<sup>44).</sup>

Aus dem Salz  $\text{Na}_4[\text{Ru}^{II}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^6$  lassen sich zwei Sulfitgruppen abspalten und durch Chlor ersetzen. Man gelangt so zum orangegelben  $[\text{Ru}^{II}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , in dem die beiden  $\text{SO}_4$ -Liganden cis-ständig sind. Mit Ammoniak entsteht die Reihe der cis-Sulfito- $\text{Ru}^{II}$ -Tetrammine:

cis- $\left[ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_3 \text{H} \right]^-$	farblose, leicht lösliche Salze
cis- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 (\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	farblos, in der Kälte schwer löslich
cis- $\left[ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_3 \text{H} \right]^+$	orangegegelbe Salze
cis- $\left[ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_3 \right]^+ \text{Cl}^-$	braunrote Salze
cis- $\left[ \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_3 \text{H}_2\text{O} \right]^{++}$	rötliche Salze.

Durch vorsichtige Oxydation geht  $\text{cis-}\left[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{SO}_3\right]\text{Cl}$  über in das gelbe  $\text{cis-}\left[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}\text{SO}_3\text{H}\right]\text{Cl}$ . Dieser erste Vertreter der Sulfito-Ru<sup>III</sup>-Ammine zeigt den normalen Paramagnetismus sämtlicher Ammine des 3wertigen Rutheniums. Die Einwirkung von Ammoniak führt zu dem gelben  $\text{cis-}\left[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3\text{OH}\right]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das mit Säuren dunkelfarbige Salze  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]^+$  liefert, in denen die Sulfitogruppe 2zählig und bemerkenswert fest gebunden ist.

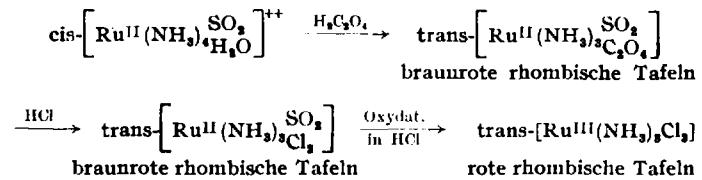
Aus dem  $\text{cis-}\left[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}\right]\text{SO}_3\text{H}$  mit 1 zähleriger  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe lassen sich die *cis*-Chloro-Aquo-Ru<sup>III</sup>-Tetrammine gewinnen, die völlig übereinstimmen mit den entsprechenden bekannten Salzen des 3wertigen Kobalts und Chroms. Die *cis*-Konfiguration dieser Ruthen-ammine folgt aus dem quantitativen Übergang in die schon früher beschriebenen *cis*-Dichloro-Ru<sup>III</sup>-Tetrammine (Violet-Salze).

Bei alkalischer Reaktion liefern die Chloro-Aquo-Tetrammine die entsprechenden gelben Hydroxosalze *cis*- $\left[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{OH}\right]^+$ . Die Formulierung des „Ruthenrots“ als Chloro-hydroxo-Ru-Tetrammin wird dadurch erneut widerlegt<sup>10</sup>.

### Ruthen-triammine.

Die cis-Reihe der Triammine des 3wertigen Rutheniums entsteht durch längeres Kochen von Violeo-Ruthenchlorid mit konz. Salzsäure. Das  $\text{cis}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  bildet sehr schwer lösliche rote rhombische Tafeln<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung der entsprechenden trans-Verbindung benutzt man Sulfito-ammine als Zwischenstufen:

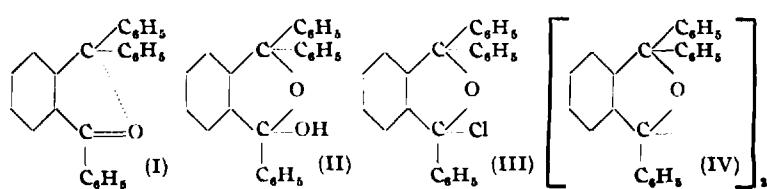


cis- und trans-Trichloro-triammino-Ruthen(III) unterscheiden sich charakteristisch in der Löslichkeit und im Verhalten gegen Bisulfit. Die cis-Verbindung ist mindestens 10mal schwerer löslich als das trans-Triamin. Kochendes Natriumbisulfit spaltet aus der cis-Verbindung sämtliche Ammoniakmoleküle ab, während das trans-Triamin dabei in das Diammino-tetrasulfito-Salz  $\text{Na}_2[\text{Ru}^{II}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2(\text{SO}_3\text{H})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  übergeht.

*Aussprache:* Hein, Leipzig: Es interessiert, ob die Triammin-Komplexe des Ruthens ( $\text{RuX}_3^{\text{A}_1}$ ) in indifferenten (organischen) Medien löslich sind, da dies häufig ein charakteristisches Kriterium für das Nichtelektrolyt-Verhalten darstellt. Diese Komplexe könnten dann mit besonderer Aussicht auf Erfolg zu Versuchen zur Darstellung von Ruthenium-Organo-Verbindungen benutzt werden. — *Vortr.:* Die Trihalogeno-triammine des 3wertigen Rutheniums sind in organischen Medien weitgehend unlöslich. Dabei ist zu bemerken, daß bisher nur wenige orientierende Reagensglasversuche in dieser Richtung angestellt worden sind. — Günther, Breslau: Als Ausgangsprodukt für die Ruthenkomplexe wird das Hexammin-Ruthen-Chlorid verwendet, dessen Darstellung bisher nicht beschrieben wurde. Wie wird diese Verbindung hergestellt? — *Vortr.:* Die Darstellung der Luteo-Ruthensalze erfolgt durch Einwirkung von Ammoniak auf Ruthentrichlorid. Die präparativen Bedingungen im einzelnen sollen für die wichtigsten Körper der Ruthenammine später zusammenfassend veröffentlicht werden.

M. Boëtius, Dresden: „Über Metallkomplexe des Triphenyl-chlor-benzo-dihydro-furans.“

Die folgenden Mitteilungen schließen an Untersuchungen an, die ursprünglich die Darstellung des o-Benzoyl-tri-phenyl-methyls (I) zum Ziele hatten. Beim Versetzen einer Lösung des Triphenyl-chlor-benzo-dihydro-furans (III) in völlig wasser- und alkoholfreiem Chloroform mit Kupfer-pulver tritt augenblicklich eine intensiv gelbbraune Färbung ein, die anfangs für die gewünschte Radikalbildung gehalten wurde, durch weitere Untersuchungen jedoch als Komplexbildung des Ausgangsmaterials mit Kupferchlorid aufgeklärt werden konnte. Das bisher noch nicht beschriebene Triphenyl-chlor-benzo-dihydro-furan (III) wurde durch Behandeln des von *Guyot* u. *Calef*<sup>18</sup> zuerst dargestellten Triphenyl-oxy-benzo-dihydro-furans (II) mit Thionylchlorid erhalten. Die Bildung der farbigen Komplexverbindung ist nur so zu erklären, daß 2 Molekülen des Triphenyl-chlor-benzo-dihydro-furans durch das Kupfer das Chlor entzogen wird und das so entstandene Kupferchlorid sich an ein drittes Molekül des Ausgangsstoffes anlagert. Die des Halogens beraubten Tri-phenyl-benzo-dihydro-furanyl-Reste müssen dann entweder als freie Radikale auftreten oder zu dem dimeren Bis-tri-phenyl-benzo-dihydro-furanyl (IV) zusammentreten.



Dieses Dimere konnte nach mancherlei Schwierigkeiten in reiner Form aus dem schwerlöslichen weißen Produkt isoliert werden.

<sup>4)</sup> Über Ruthenammine vgl. Gleu, diese Ztschr. 48, 712 [1935]; 49, 760 [1936]; 50, 414, 611 [1937].

<sup>4)</sup> K. Gleu u. W. Breuel, Z. anorg. allg. Chem. 235, 201 [1938].

<sup>9)</sup> Vgl. dazu: *K. Gleu u. W. Breuel*, ebenda 287, 356 [1938].

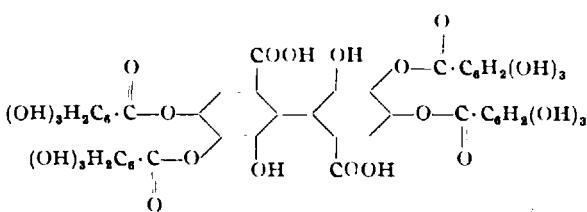
liert werden, das immer neben der Bildung des Kupferchloridkomplexes auftrat und anfänglich für das Peroxyd des gesuchten Radikals gehalten wurde. Durch eindeutige Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen wurde seine Zusammensetzung sichergestellt.

Neben dem braungelben Kupferkomplex wurde bei einigen Versuchen mit konz. Lösungen ein weiterer Kupferkomplex festgestellt, mit unbewaffnetem Auge betrachtet winzige schwarze Körnchen, die unter dem Mikroskop (200fach) sehr regelmäßig ausgebildete Kristalle von tief-rubinroter Färbung darstellten. Diese Kristalle zerfielen in Berührung mit Wasser oder Alkohol sofort zu einem weißen Pulver und enthielten neben der organischen Komponente noch Kupferchlorür neben Kupferchlorid. Ihre Zusammensetzung konnte aus dem bisherigen Analysenmaterial noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

*Aussprache:* Thießen, Berlin-Dahlem: 1. Ist das Molargewicht des Körpers messbar, der Kupferchlorür und Kupferchlorid enthält? 2. Es könnte sich empfehlen, durch eine Kristallstrukturuntersuchung den Bau des obigen Körpers zu ermitteln. — *Vortr.:* Molekulargew.-Bestimmungen dieses Körpers konnten bisher noch nicht durchgeführt werden, einmal wegen der kleinen verfügbaren Substanzmengen, vor allem aber wegen der Unlöslichkeit des Körpers in organischen Lösungsmitteln und der außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit.

I. Reichel, Dresden: „*Konstitution und Synthese natürlicher Gerbstoffe*.“

In die Klasse der Ellagengerbstoffe hat man die wichtigen Gerbstoffe der Eiche, Myrobalanen, Divi-Divi, Algarobilla u. a. m. eingereiht. Über die Strukturprinzipien dieser Gerbstoffe ist jedoch nichts bekannt. Es ist nun gelungen, aus den Gerbstoffgemischen die Nativgerbstoffe<sup>9)</sup> herauszuarbeiten, und mit E. Ulsperger wurde der Divi-Divi-Gerbstoff eingehender bearbeitet. Die Bruttoformel wurde zu  $C_{42}H_{26}O_{26}$  (M. G. = 946) festgelegt. Die Substanz, die freies Carboxyl enthält, ergab bei der Hydrolyse 1 Mol Ellagsäure und 4 Mol Gallussäure. Auf Grund der hydrolytischen Spaltung des methylierten Gerbstoffs folgt, daß der Divi-Divi-Gerbstoff folgendermaßen aufgebaut ist:



Da es sich bei den Ellagengerbstoffen vorwiegend um Depside und Glucoside handeln dürfte, wurden mit A. Schwab Ellagsäureglucoside synthetisiert. Die Depside sind noch in Bearbeitung. Neben den Ellagengerbstoffen sind die Catechingerbstoffe von besonderer Bedeutung. Versuche mit W. Burkhardt haben ergeben, daß zwischen Anthocyanidinen und Catechinen biogenetische Beziehungen bestehen<sup>10)</sup>. Die Anthocyanidine dürften in der pflanzlichen Zelle eine Rolle als Redoxsysteme spielen. Werden sie im Stoffwechselgeschehen als Wasserstoffacceptoren nicht mehr benötigt, erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach die Abwandlung zu Catechinen. Während wir bei der phytochemischen Reduktion mit gärender Hefe<sup>11)</sup> vorläufig Catechine nur in Form amorpher Kondensationsprodukte erhielten, sind wir jetzt zu kristallisierten Catechinen gekommen.

Besonders kondensationsfähige Gerbstoffe sind die Lindengerbstoffe und der Fichtengerbstoff. Die Darstellung kristallisierter Acetylprodukte dieser Gerbstoffe ist geglückt. Aus äußersten Gründen kann die Konstitutionsermittlung dieser wichtigen Produkte erst in einiger Zeit in Angriff genommen werden.

*Aussprache:* Wienhaus, Tharandt: Wahrscheinlich steht die kennzeichnende hellrotbraune Färbung der Fichtenstämme im engen Zusammenhang mit dem Gerbstoffgehalt. Fichtenrinden-gerbstoff wird in Mischung mit anderen Extraktten im großen

praktisch verwendet. Vom chemischen Bau des Fichtengerbstoffs weiß man bisher kaum etwas. — Helferich, Leipzig: Sind die isolierten Ellagsäure-derivate optisch aktiv? — *Vortr.:* Entsprechende Versuche sind noch nicht gemacht worden. — Die Frage von Bredereck Leipzig, ob die erwähnten Glucoside kristallin sind, wird bejaht; sie enthalten zwei Glucosereste.

C. Weygand, Leipzig: „*Permanganat-Oxydationen in der organischen Chemie*.“

**Referat fehlt.**

*Aussprache:* Boëtius, Dresden: Können auch Wasserstoffatome an tertiären Kohlenstoffatomen mittels Silberpermanganat zu Hydroxylgruppen oxydiert werden? Das o-Nitro-triphenylmethan konnte mittels der üblichen Oxydationsmittel bisher noch nicht in das zugehörige Carbinol überführt werden. — Hein, Leipzig: Auf die Frage, ob die Spezifizierung der Permanganat-Oxydation auch gegenüber Hydroxylverbindungen beobachtet wurde, wurde darauf hingewiesen, daß das Silberpermanganat z. B. Methylalkohol prompt oxydiert, während Alkalipermanganat sich passiv verhält. Infolge Komplexbildung zeigt das  $AgMnO_4$  in Pyridin meistens anfänglich normale Permanganatwirkungen, wie gegenüber molekularem Wasserstoff bzw. metall. Silber beobachtet wurde. — Fehér, Dresden: Die Anwendung von  $H_2O_2$  als Oxydationsmittel würde unter anderem folgende Vorteile bieten: 1.  $H_2O_2$  würde bei der Oxydation keinen Rückstand hinterlassen. 2. Die Oxydationskraft läßt sich durch Variieren der Temperatur und Konzentration stetig ändern. 3. Man könnte mit 100%igem  $H_2O_2$  sicherlich starke Oxydationswirkungen erzielen, welche mit anderen Mitteln nicht durchzuführen sind. — *Vortr.:* Die Entfernung von Zinkchlorid könnte in Form des Anilin-ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalzes nach Reddelien gelingen.

H. Carlsohn, Leipzig: „*Über spezifische Reaktionen zwischen Farbstoffen und Tonsubstanzen*<sup>12)</sup>.“

Die von den bekannten Tonmineralien sich ableitenden „Tonsäuren“ unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Acidität und im Zusammenhang damit bezüglich ihres Salzbildungsvermögens. Dieses Verhalten kann zum Nachweis und zur Unterscheidung der verschiedenen Tonsubstanzen herangezogen werden. Es handelt sich dabei um Reaktionen mit solchen Farbstoffen, welche unter Salzbildung bei möglichst gleichzeitiger Änderung ihrer Farbe von den Tonteilchen gebunden werden. Hierbei kann das unterschiedliche Verhalten der Tonsäuren bei der Salzbildung durch Auswahl geeigneter Farbstoffe zur Geltung gebracht werden. Da die Aciditätsunterschiede zwischen den verschiedenen Tonsäuren um so mehr zutage treten, je geringer die basischen Eigenschaften des Farbstoffes sind, eignen sich zum spezifischen Nachweis der stark sauren Tonsubstanzen, welche vorwiegend dem Montmorillonittype angehören, Farbstoffe, deren basische Eigenschaften nur unter besonderen Bedingungen zum Ausdruck kommen, (z. B. Halochromieerscheinung in konz. Schwefelsäure). Bei Anwendung solcher Farbstoffe ist die Verwendung von Lösungsmitteln wie Alkohol, welche stärker basisch als die betreffenden Farbstoffe sind, ausgeschlossen, da dann die Farbsalzbildung infolge Verdrängung bzw. Eluierung nicht stattfinden würde. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Nachweis von Tonsäuren, welche dem Montmorillonittype angehören. Es wurde systematisch eine Reihe von Azo-farbstoffen untersucht, welche durch Kupplung von diazierten Aminen, und zwar Anilin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylanin, Aminoazobenzol und Aminoazotoluol mit Naphtholen erhalten werden. Mit Hilfe dieser Farbstoffreaktionen wurde die Stabilität der sauren Substanz bei verschiedener thermischer Vorbehandlung sowie das Verhalten von verschiedenen Tonen, welche teils in natürlicher, teils in aufbereiteter Form zur Verwendung gelangten, untersucht. An Hand zahlreicher farbiger Mikroaufnahmen wird gezeigt, daß in den Tonsubstanzen die Acidität je nach Herkunft und Konstitution charakteristisch verschieden ist. Es erscheint somit möglich, Tonsubstanzen, u. U. nach vorangegangener Aktivierung mit Säuren, mit Hilfe von Farbsalzreaktionen nebeneinander und neben anderen Beimengungen nachzuweisen.

*Aussprache:* Menzel, Dresden: Obwohl in den Versuchen offenbar sehr feine Schlammfraktionen gewählt worden sind, stellen die angefärbten Teilchen noch entfernt keine Primärteilchen (Kristallite) dar, sondern Sekundäraggregate. Daher dürfte bei der

<sup>9)</sup> Collegium 1938, S. 648.  
<sup>10)</sup> Vgl. Reichel, diese Ztschr. 50, 572 [1937].  
<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 536, 164 [1938].

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu Carlsohn u. Müller, Zur Chemie des Tones, I u. II, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 858, 863 [1938]; III u. IV, diese Ztschr. 51, 466, 699 [1938].

Anfärbung in die chemische Reaktion Farbstoff  $\leftrightarrow$  Tonazidoid als starke Variable die mechanische Oberflächenzugänglichkeit je nach Aggregationsverhältnissen hinein spielen. — Vielleicht gestattet die Anfärbung mit basischen Farbstoffen, dem noch ungeklärten Problem des Metakaolins beizukommen. — **J. an der, Frankfurt a. Main:** Beruht bei den gezeigten Bildern der Unterschied der Adsorption auf der Acidität ein und desselben Minerals oder verschiedener Mineralien? Wurden auch Versuche mit Pyrophyllit gemacht? — **Vortr.:** Die den einzelnen Tonmineralien zugrunde liegenden „Tonsäuren“ unterscheiden sich hinsichtlich der Acidität und damit hinsichtlich ihrer Tendenz, Farbstoffe unter Salzbildung zu adsorbieren. Tonsubstanzen, welche sich nach den vorliegenden Untersuchungen als stark sauer erweisen, gehören der Montmorillonitgruppe an. Pyrophyllit ist bisher noch nicht eingehender untersucht worden. — **Schoon, Berlin:** fragt, ob einzelne kristallographisch definierte Flächen die verwendeten Farbstoffe bevorzugt adsorbieren, bzw. welche Flächen. — **Vortr.:** Untersuchungen hierüber sind bisher noch nicht angestellt worden.

**W. Kast, Halle, u. H. A. Stuart, Dresden:** „*Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch*“ (Filmvorführung<sup>13)</sup>). (Vorgetragen von W. Kast.)

Nach einer Übersicht über die aus den verschiedensten physikalischen Erscheinungen geschlossenen Wechselwirkungen der Moleküle einer Flüssigkeit untereinander wird ein Film vorgeführt, in dem mit Hilfe einer Schüttelapparatur die Bewegungen einer ebenen Schicht von Molekülmodellen von verschiedener Form und in verschiedener Dichte aufgenommen worden sind. Durch eingebaute Magnetchen aus Oerstital in die kreis- und stäbchenförmigen Modelle wurden auch Dipolfelder nachgebildet. Die nahe hexagonale Packung von Kreisscheiben (Hg) sowie die verschiedene Wechselwirkung beim Einbau eines Dipols (HCl, stöchiometrische Assoziation) oder dreier radialer Dipole (ebenes Modell des  $CCl_4$ , Rotationsbehinderung) sind deutlich zu beobachten; ebenso tritt die Kettenbildung bei Stäbchenmolekülen ( $CS_4$ ), ihre Verstärkung durch gleichgerichtete Dipole in der Längsrichtung (HCN) sowie ihre Änderung bei zwei entgegengesetzten Dipolen, d. h. einem Quadrupol ( $CS_4$ ), und schließlich auch ihre Abhängigkeit vom Verhältnis der Stäbchenlänge und -breite deutlich in Erscheinung. Die Kettenbildung zeigt Relaxationszeiten von etwa 100 Stößen, das entspricht in Wirklichkeit  $10^{-10}$  s. Auch der plötzliche Übergang zu einer Flüssigkeit mit größeren und längerlebigen geordneten Bezirken (kristalline Flüssigkeit) tritt bei wachsender Dichte gut in Erscheinung.

**Aussprache:** **Helferich, Leipzig:** Ist die Unregelmäßigkeit des Schüttelns genügend gewährleistet? — **Vortr.:** Die hier benutzte vertikale Schüttelbewegung führt durch starke Variation der Reibung zu der gewünschten Unregelmäßigkeit. Das dadurch bedingte Hervortreten der Rotationskomponenten gegenüber den Translationskomponenten ist eher ein Vorteil als ein Nachteil. Für weitere Versuche ist die Hinzufügung einer abstimmbaren horizontalen Bewegungskomponente vorgesehen. — **Thießen, Berlin-Dahlem:** regt an, Modellversuche über strömende Flüssigkeitssysteme anzustellen (gerichtete Schubkräfte); Aufklärung der Berechtigung, Molekulargrößen aus Viscositäten zu bestimmen; Nachprüfbarkeit der Modellversuche auf Laufaufnahmen aniso-dimensionaler kolloider Partikeln im Ultramikroskop. — **Vortr.:** Das weitere Untersuchungsprogramm sieht Aufnahmen über die Orientierung der Dipolmoleküle in einem äußeren Feld sowie über Lösungen von Dipolmolekülen in nichtpolaren Lösungsmitteln vor. Die Anregung, auch Versuche über Flüssigkeitsströmungen anzustellen, wird dankbar aufgenommen. Der angegebene Weg zur Nachprüfung der Modellversuche empfiehlt sich zweifellos. Leider ist aber die Variation solcher kolloider Partikeln zu beschränkt, um damit direkt so mannigfaltige Versuche anzustellen, wie sie im Modellversuch möglich wären.

**Th. Schoon u. K. Haul, Berlin-Dahlem:** „*Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen*“<sup>14)</sup>.

**Aussprache:** **Kordes, Leipzig:** Kann man mit dem benutzten Verfahren auch an den kleinen Teilchen adsorbierte fremde Stoffe, so z. B. am  $\gamma$ - $Fe_3O_4$  adsorbiertes  $H_2O$ , erkennen? — **Vortr.:** Geordnete Oberflächenschichten sind noch in nahezu monomolekularen

<sup>13)</sup> Der Film ist mit Unterstützung der „Reichsstelle f. den Unterrichtsfilm“ hergestellt worden und kann von dort bezogen werden.

<sup>14)</sup> Vgl. dazu **Schoon:** „*Methodik u. Anwendungsmöglichkeiten v. Elektroneninterferenzmessungen*“, diese Ztschr. **52**, 245, 260 [1939].

Schichten erkennbar, z. B. die passive Schicht auf Eisen oder dünnste Fettsäurefilme. Flüssige oder amorphe Stoffe — wie vermutlich auch  $H_2O$  — tragen nur zur Grundsäuerung bei und sind daher nicht erkennbar. — **Helferich, Leipzig:** Sind auch Teilchengrößen in Lösung, u. U. in festen Lösungen, insbes. organischer Substanzen meßbar? — **Vortr.:** In festen Lösungen sind Teilchengrößen, auch von organischen Substanzen, sicher meßbar, wenn es gelingt, Präparate in Gestalt sehr dünner Häutchen herzustellen. — **Krause, Breslau:** Können mit Hilfe des angegebenen Verfahrens nur die Größen gleichartiger und gleich großer Teilchen bestimmt werden, oder ist es auch möglich, in Gemischen verschieden großer Teilchen die Kornverteilung zu ermitteln? — **Vortr.:** Eine Kornverteilung ist bisher bei den interferometrischen Verfahren nur dann grob feststellbar, wenn zwei stark unterschiedliche Korngrößenbereiche vorliegen. — **Thießen, Berlin:** Theoretisch beeinflußt die Korngrößenverteilung die Form der Interferenzfunktion, und wenn es gelänge, einmal die Interferenzfunktion eines Präparats mit nur einer bestimmten Teilchengröße und -form zu vermessen, könnte eine Abschätzung auch von Korngrößenverteilungen gelingen. In der Praxis dürfte jedoch diese Methode äußerst schwierig sein.

**A. Lüttringhaus u. K. Buchholz, Berlin-Dahlem:** „*Bestimmung von Valenzwinkeln auf chemischem Wege*“<sup>15)</sup>. (Vorgetragen von K. Buchholz.)

Ringschlußversuche am 4,4'-Dioxydiphenylsulfon zeigen, daß der Winkel am S der Sulfongruppe ungefähr  $75^\circ$  beträgt. Im 4,4'-Dioxybenzophenon gelingt die Verknüpfung der phenolischen Hydroxyle erst mit einer  $(CH_2)_{12}$ -Kette. Hieraus folgt, daß der Winkel am C der CO-Gruppe noch größer als der Winkel am O ist und ungefähr  $135-140^\circ$  beträgt. Das 4,4'-Dioxydiphenyl-dimethylmethan verhält sich bei den Ringschlußversuchen wie das 4,4'-Dioxydiphenylmethan. Der C-Tetraederwinkel erweist sich als sehr stabil. Die Valenzwinkel sind von den Elektronenanordnungen an den betrachteten Atomen abhängig. Sie werden aber auch durch die abstoßenden Kräfte der Substituenten untereinander bestimmt.

**Aussprache:** **Ziegler, Halle:** 1. Es erscheint weniger wichtig, ob die Valenzwinkel nach dem vorgetragenen Verfahren auf wenige Grade genau bestimmt werden können. Das wertvollste Ergebnis ist m. E. der Nachweis, daß überhaupt derart starke Unterschiede bestehen und sich in einem Verfahren auf rein präparativer Grundlage zu erkennen geben. 2. Bei **Ingolds** Berechnungen von Valenzwinkeln spielt wohl stets das Raumverhältnis der beiden Substituentenpaare eine Rolle. Deshalb kann das neue Ergebnis hinsichtlich der Wirkung einer gem.-Dimethylgruppe nicht gegen **Ingold** verwandt werden. 3. Merkliche Spannungen sind in den **Lüttringhaussen** Ringen vermutlich nicht vorhanden, da bei analogen Versuchen mit völlig starren Mittelstücken (z. B. Hydrochinonäthern) die Ringbildung stets erst dann einsetzt, wenn die aliphatische Polymethylenbrücke auch am Modell völlig spannungsfrei eingesetzt werden kann.

**E. Kordes, Leipzig:** „*Ermittlung von Atomabständen in Verbindungen aus der Lichtbrechung*.“

Zwischen den von **L. Pauling** eingeführten univalenten Ionenradien  $r_u$ <sup>16)</sup> und der Ordnungszahl der Elemente bestehen, wie Vortr. bereits an anderer Stelle gezeigt hat<sup>17)</sup>, einfache lineare Beziehungen. Ganz analoge Beziehungen bestehen auch zwischen der Molrefraktion R der Ionen (nach **Lorentz-Lorenz**)

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{S} \quad (1)$$

(n = Lichtbrechung, M = Molekulargewicht, S = spezifisches Gewicht) und der Ordnungszahl. Hieraus ergibt sich folgende einfache empirische Gleichung<sup>18)</sup> für den Zusammenhang zwischen Ionenrefraktion und Ionenradius (Wirkungsradius):

$$\left( \sqrt[3]{\frac{R}{0,603}} \right)^{2/3} = k \cdot r_u \quad (2)$$

<sup>15)</sup> Vgl. **Lüttringhaus**, diese Ztschr. **52**, 302 [1939].

<sup>16)</sup>  $r_u = r_z \cdot z^{n-1}$ ; hier bedeutet  $r_u$  nach **L. Pauling** den univalenten Radius,  $r_z$  den Wirkungsradius des Ions von der tatsächlichen Wertigkeit z und n den Bornschen Abstoßungs exponenten, der für jede Edelgaskonfiguration eine Konstante darstellt.

<sup>17)</sup> **E. Kordes, Z. physik. Chem. Abt. B** **43**, 213 [1939].

<sup>18)</sup> **E. Kordes, vorläufig. Mitt. Naturwiss.** **27**, 30 [1939].

Der Zahlenfaktor 0,603 hängt mit der Loschmidt'schen Zahl zusammen; die Konstante  $k$  hat bei allen edelgasähnlichen Ionen den Wert 1,00, bei den edelgasähnlichen Ionen den Wert 1,19 (empirischer Mittelwert)<sup>17</sup>.

Aus der gemessenen Molrefraktion einer aus zwei Ionenarten bestehenden Verbindung kann man, sobald die Refraktion des einen Ions bekannt ist, subtraktiv die Refraktion des anderen Ions und hiermit die Einzelradien beider Ionenarten berechnen. Die Summe der Einzelradien ergibt den Abstand der sich berührenden Ionen in der Verbindung. In der Regel sind die kleineren Kationen, besonders bei höherer Ladung, bedeutend weniger deformierbar als die meist größeren und niedrig geladenen Anionen. Benutzt man daher bei der Berechnung die bekannten Refraktionen der undeformierten freien Kationen, so erhält man, wie an zahlreichen Beispielen von kristallisierten Ionenverbindungen verschiedener Struktur, von Gläsern und von gasförmigen Molekülen gezeigt wird, aus der gemessenen Molrefraktion der Gesamtverbindung Atomabstände, die mit den röntgenographisch oder auf andere Weise ermittelten innerhalb weniger Prozente übereinstimmen.

Kennt man den Ionenabstand und zugleich die Molrefraktion, so erhält man vermittels obiger Beziehung (2) aus diesen beiden physikalischen Daten die Einzelradien und auch die Einzelrefraktionen der Ionen in der Verbindung. Man ist also nunmehr in der Lage, den Gesamtabstand und die Gesamtrefraktion auf die einzelnen Ionen aufzuteilen. Die vorgeführten verschiedenen Beispiele zeigen, daß für die weniger deformierbaren Kationen nach dieser einfachen Methode selbst bei starker optischer Polarisation Radien- und Refraktionswerte erhalten werden, die mit den auf andere Weise ermittelten gut übereinstimmen.

*Aussprache:* Thießen, Berlin-Dahlem: Es ist sicherlich möglich, die in manchen Fällen durch Röntgen- und Elektronenlicht nur unsicher mögliche Bestimmung von Atomradien durch zusätzliche optische Versuche zu sichern und zu klareren systematischen Beziehungen zwischen den Atomdurchmessern zu gelangen, als es bisher möglich ist. — Fehér, Dresden: Für welche Wellenlänge wurden die Refraktionen eingesetzt? Sind die berechneten Atomabstände unabhängig von der Wellenlänge, für welche die Refraktionen eingesetzt wurden? — Vortr.: Theoretisch müßte man bei der Berechnung der Atomabstände aus der Refraktion eigentlich stets die auf unendlich lange Wellen bezogene Molrefraktion der Verbindung einsetzen. Da der Ionenradius in meine Gleichung mit der 4,5ten Potenz eingeht, so erhält man in den meisten Fällen auch bei Benutzung der mit der D-Linie gemessenen Refraktion praktisch die richtigen Atomabstände.

D. Beischer, Berlin-Dahlem: „*Festigkeitsuntersuchungen an Aerosolteilchen.*“

Es wird mit einer sehr empfindlichen Methode unter dem Mikroskop mit Hilfe des Mikromanipulators die Reißfestigkeit von fadenförmigen Sedimenten aus verschiedenen Aerosolen bestimmt. Damit soll Aufschluß erhalten werden über die Kräfte, die die Primärkristallite in den kolloiden Aggregaten zusammenhalten.

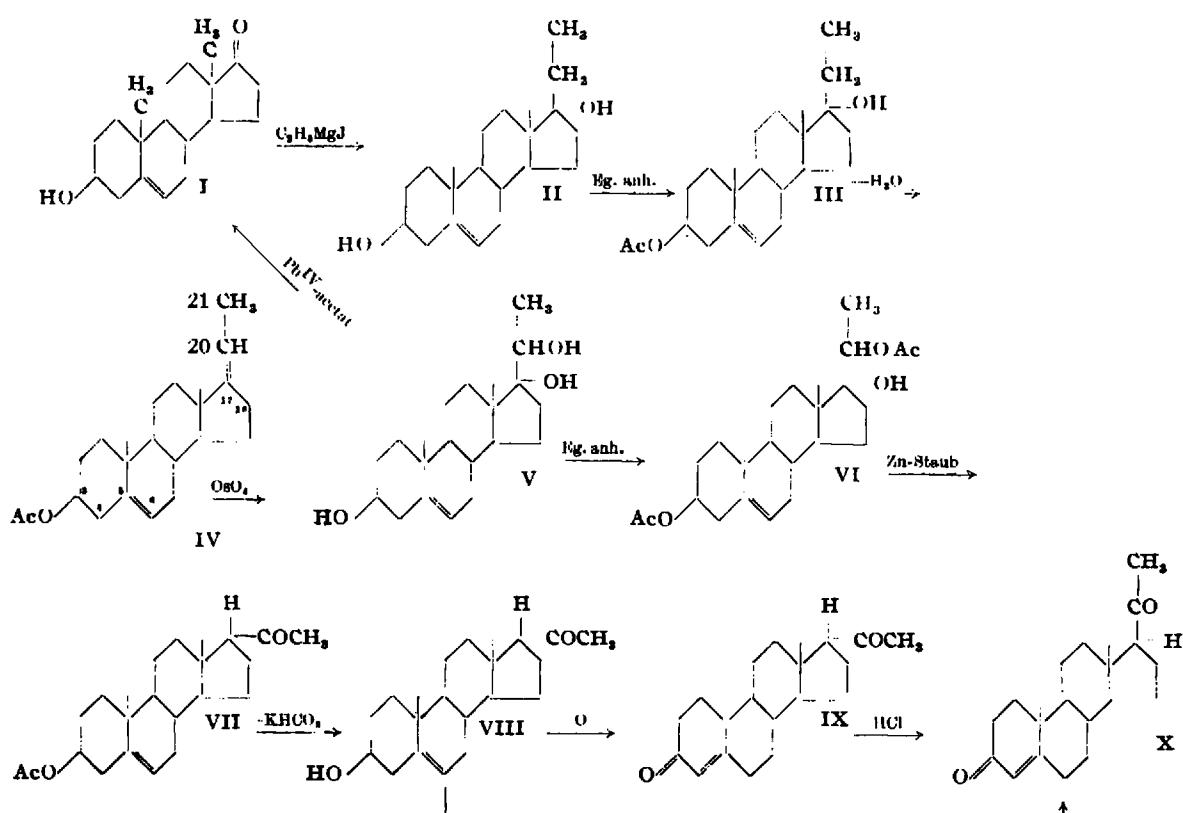
Es zeigt sich, daß die Reißfestigkeit der Sedimente nur sehr gering ist ( $10 \text{ g/cm}^2$ ), wenn die Primärkristallite nur unter dem Einfluß der Brownschen Bewegung aggregieren und wenn nur *Van der Waalssche Kräfte* wirksam sind. Sie erhöht sich mit der Zeit in dem Maße, wie die Einzelteilchen durch Oberflächendiffusion oder isotherme Destillation an den Stoßstellen miteinander verkittet werden. Im Gegensatz dazu hatten Kolloidfäden, bei denen die Einzelkristallite nach ihrer Herstellung kleine elektrische oder magnetische Dipole sind, eine wesentlich größere mechanische Festigkeit. Hier tritt zu den *Van der Waalsschen Kräften* noch die gegenseitige Anziehung durch *Coulombsche Kräfte* und magnetische Kräfte hinzu. Es wurde z. B. bei kolloiden Eisenfäden eine Reißfestigkeit von  $1-5 \text{ kg/cm}^2$  gemessen. Die Zahlen sind nur als Größenordnung zu werten, da die Bestimmung des Querschnitts, an dem der Bruch erfolgt, nur schwer erfolgen kann.

Außer den Kräften zwischen den Primärkristalliten (Keimen) ist für das mechanische Verhalten solcher kolloider Aggregate auch der Zusammenhalt der Atome in den Keimen von Wichtigkeit. Aus verschiedenen Eigenschaften kann geschlossen werden, daß die Kräfte zwischen den Atomen und die Atomabstände in den Keimen von den entsprechenden Größen in der kompakten Phase abweichen. Quantitative Angaben über die Größe dieser Abweichungen können bisher nicht gemacht werden.

J. Schmidt-Thomé, Berlin-Dahlem: „*Neue Wege zur Verknüpfung der Androsteron- mit der Progesterongruppe mit Hilfe der Grignardschen Reaktion.*“

Als Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Reaktionen diente das Dehydroandrosteron (I), das aus Cholesterin leicht zugänglich ist. Vor einiger Zeit konnte aus (I) über das Dehydroandrosteroncyianhydrin und weitere Zwischenstufen das Progesteron (X) in guter Ausbeute erhalten werden<sup>18</sup>). Der Übergang vom Dehydroandrosteron zu Stoffen der Pro-

<sup>18</sup>) Diese Ztschr. 51, 494 [1938]; 52, 141 [1939]; Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 182 [1939].



gesterongruppe mit Hilfe der *Grignard*-schen Reaktion geht nicht so glatt vor sich, doch war es auch auf diesem Wege möglich, das Progesteron (X) aus (I) aufzubauen<sup>10</sup>). Hierbei wurde eine Reihe interessanter Zwischenprodukte erhalten. Die Synthese verläuft über die Reaktionsstufen I bis X (siehe Seite 514).

Dehydroandrosteron (I) (bzw. sein Acetat) wird mit  $C_6H_5MgJ$  in das 17-Äthyl- $\Delta^5$ -androstendiol-(3,17) (II) übergeführt. Dessen Monoacetat (III) liefert bei der Wasserabspaltung mit Phosphor-oxychlorid/Pyridin das doppelt ungesättigte Acetat (IV) mit einer semicyclischen Doppelbindung in 17,20-Stellung. Durch Einwirkung von  $OsO_4$  auf (IV) entstehen zwei 17,20-isomere Triole (V), wobei die Doppelbindung von  $C_6$  nach  $C_9$  unangegriffen bleibt infolge des schützenden Einflusses der Acetatgruppe an  $C_3$ . (V) wird durch Bleitetraacetat nach *Criegee* unter Abspaltung der Seitenkette am  $C_{17}$  in (I) zurückverwandelt, wodurch seine Konstitution als 17,20-Glykol und die semicyclische Lage der zweiten Doppelbindung in (IV) bewiesen ist. Durch vorsichtige Acetylierung wurden aus beiden Isomeren (V) die Diacetate (VI) erhalten. Diese liefern durch Destillation mit Zn-Staub im Hochvakuum dasselbe Oxyketonacetat (VII), das sich als identisch erwies mit dem früher von *Butenandt u. Fleischer*<sup>11</sup>) beschriebenen 17-iso-Pregnenolonacetat. Die vorsichtige Verseifung von VII mit  $KHCO_3$  führte zum ebenfalls bekannten 17-iso-Pregnenolon (VIII)<sup>11</sup>). Durch Dehydrierung mit Hilfe von  $Al$ -isopropylat/Cyclohexanon konnte aus VIII das bisher noch unbekannte 17-iso-Progesteron (IX) dargestellt werden. Es läßt sich unter dem Einfluß von Säure in das normale Progesteron X umlagern, das sich aus VIII auch direkt durch Oxydation mit  $CrO_3$  unter intermediären Schutz der Doppelbindung durch Anlagerung von Brom gewinnen läßt<sup>12</sup>). Bemerkenswerterweise war das 17-iso-Progesteron (IX) bei der Prüfung im *Clauberg*-Test mit 0,9 mg noch ohne jede Wirkung, während das isomere Progesteron (X) mit 0,75 mg die proliferierte Uterusschleimhaut des infantilen Kaninchens zur deciduellen Umwandlung bringt.

Behandelt man die Diacetate (VI) mit  $POCl_3$ /Pyridin, so erhält man aus dem einen Isomeren leicht ein Dehydratisierungsprodukt (XI), während das andere nur schwer reagiert. Die Wasserabspaltung erfolgt diesmal nicht semicyclisch (XV), sondern führt zur Ausbildung einer Doppelbindung im Fünfring mit der Lage von  $C_{16}$  nach  $C_{17}$ .

Die Konstitution dieses Wasserabspaltungsprodukts XI ergibt sich aus folgendem: Würde die Dehydratisierung das semicyclische Produkt XV liefern, das ein Enolacetat darstellt, so müßte seine Verseifung ein Oxyketon ergeben, das mit Pregnenolon oder 17-iso-Pregnenolon VIII identisch sein müßte. Tatsächlich entsteht aber bei der Verseifung von XI ein Diol XII, das durch Acetylierung wieder in XI übergeführt werden kann. Mithin bleibt für die Doppelbindung nur die Lage von  $C_{16}$  nach  $C_{17}$  übrig, falls keine Umlagerung stattgefunden hat. Letzteres ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil eine solche bei der Einwirkung von  $POCl_3$ /Pyridin auf 17-Carbinole nie beobachtet wurde.

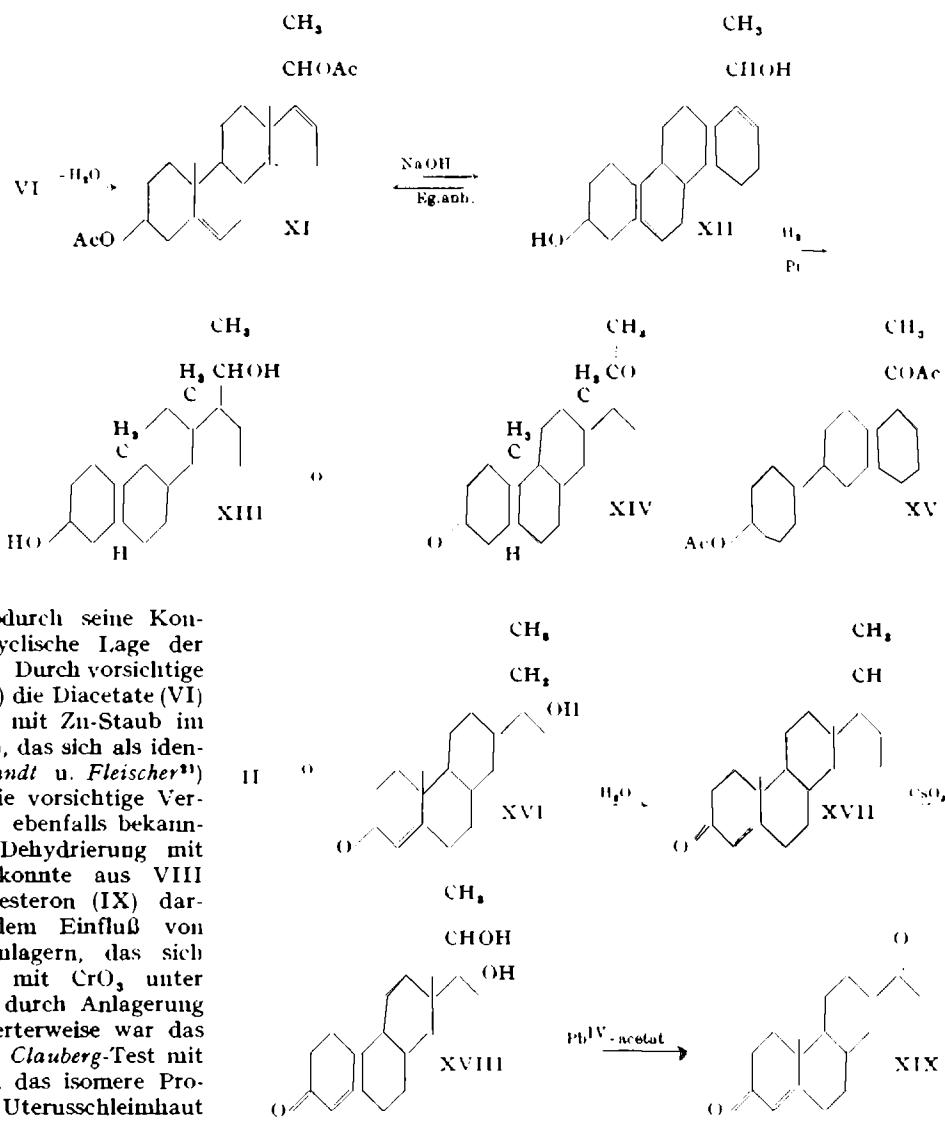
Eine Umlagerung konnte aber auch durch die Reaktionsfolge XII—XIV sicher ausgeschlossen werden. Durch Hydrierung von XII mit Hilfe von Platinoxydkatalysator entsteht das von *Marken u. Mitarb.*<sup>13</sup>) beschriebene allo-Pregnadiol-3( $\beta$ ), 20( $\beta$ ) (XIII), das durch sein Acetat<sup>13</sup>) charakterisiert wurde, und durch Oxydation mit  $CrO_3$  in das bekannte allo-Pregnandion XIV übergeht.

Die Dehydrierung des 17-Äthyl- $\Delta^5$ -androstendiols-(3,17) II liefert das 17-Äthyl-testosteron XVI<sup>14</sup>). Analog der oben beschriebenen Reaktionsfolge I—VI wurde aus ihm mit  $POCl_3$ /Pyridin oder anderen Mitteln Wasser abgespalten, wobei

<sup>10</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1112 (1939). <sup>11</sup>) Ebenda **70**, 96 (1937).

<sup>12</sup>) J. Amer. Chem. Soc. **59**, 614, 2291 (1937).

<sup>13</sup>) A. *Butenandt* u. J. *Schmidt-Thomé*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 882 (1936).



wiederum ein Stoff mit semicyclischer Doppelbindung XVII entsteht<sup>14</sup>).

XVII liefert bei der Behandlung mit  $OsO_4$  nur ein Diol XVIII; daß es sich hier um ein 17,20-Glykol handelt, folgt aus der *Criegee*-Spaltung von XVIII mit Bleitetraacetat zum Androstendion XIX, wodurch gleichzeitig die semicyclische Lage der zweiten Doppelbindung in XVII bewiesen ist.

*Aussprache:* Wienhaus, Tharandt: Die Beobachtung, daß eine entfernt stehende Acetatgruppe eine Äthylenbindung vor dem Angriff des Osmiumtetroxids schützt, ist wohl neu und recht bemerkenswert. Ob dieses Verhalten allgemeiner ist, ließe sich am einfacher gebauten Geranylacetat prüfen.

G. Schramm, Berlin-Dahlem: „Über eine Mitwirkung des Cholesterins bei biologischen Oxydationsvorgängen.“

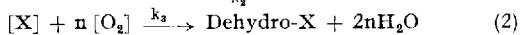
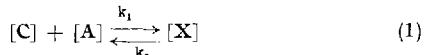
Die nähere Untersuchung des Stoffwechsels der Steroide führte uns zu einer Beobachtung, die auf eine Mitwirkung des Cholesterins bei biologischen Oxydationsvorgängen hinweist<sup>15</sup>). Die geringe Eigenaktivität von zerkleinerten Schweineovarien oder eines Phosphatextraktes aus diesem Gewebe wird durch Zusatz einer kolloidalen Cholesterinlösung bis zu 1000% erhöht. Bei diesem Vorgang handelt es sich um eine enzymatisch bedingte, durch HCN hemmbare Dehydrierung, bei der eine nachweisbare Menge  $CO_2$  nicht gebildet wird. Das  $p_H$ -Optimum des Vorganges liegt bei  $p_H$  7,4. Die Wirkung ist für Cholesterin spezifisch, da andere Sterine und Cholesterinderivate unwirksam sind.

Die nähere präparative und kinetische Untersuchung des Vorganges führte zu folgender Deutung der Cholesterinwirkung:

Das Cholesterin (C) reagiert reversibel mit einer in dem Organextrakt vorhandenen niedermolekularen, leicht diffun-

<sup>14</sup>) A. *Butenandt*, J. *Schmidt-Thomé* u. H. *Paul*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1313 (1938). <sup>15</sup>) Vgl. diese Ztschr. **51**, 493 (1938).

dierenden hitzestabilen Substanz A unter Bildung einer Verbindung X. Die Bindung kann chemischer Natur sein oder auf Adsorptionskräften beruhen. Diese neue Verbindung X reagiert in monomolekularer Reaktion mit n Molekülen Sauerstoff. Die Reaktionsfolge wird durch folgendes Schema wiedergegeben, wobei die Reaktionskonstanten der einzelnen Reaktionen mit  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  bezeichnet werden.



Es gelang durch kinetische Untersuchungen, die jeweiligen Konzentrationen A und X abzuschätzen, außerdem wurden n,  $k_3$  und die Gleichgewichtskonstante  $K_m$  des Vorganges bestimmt.

Es folgt ohne weiteres aus (1), daß die Menge des im Verlauf der Reaktion gebildeten X und damit des verbrauchten Sauerstoffs  $n \cdot X$  sowohl von der Cholesterinkonzentration als auch von der Konzentration der Substanz A abhängig ist. Bei C-Überschuß ist die Anzahl der gebildeten X-Moleküle gleich der Anzahl der vorhandenen A-Moleküle, bei A-Überschuß gleich der Anzahl der C-Moleküle. Wenn jeweils die Konzentration des einen Reaktionspartners erhöht wird, so erreicht in beiden Fällen die Konzentration des aufgenommenen  $O_2$  einen Grenzwert, der  $n \cdot [A]$  bzw.  $n \cdot [C]$  Mol  $O_2$  entspricht. Aus diesen Grenzwerten ergab sich als wahrscheinlichster Wert  $n = 26$  Mol  $O_2$ /Mol X. Außerdem ist damit eine Methode zur Bestimmung der A-Konzentration gegeben.

Unter der Voraussetzung, daß zwischen C, A und X ein Gleichgewicht besteht und unter der experimentell leicht einzuhaltenden Bedingung, daß die C-Konzentration groß ist gegen die A-Konzentration, ist die Anfangsgeschwindigkeit v des Vorganges nach Salzer u. Bonhoeffer<sup>26)</sup>

$$v = k_3 \cdot [A] \cdot \frac{[C]}{[C] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}} \quad (3)$$

Für die maximale Anfangsgeschwindigkeit bei sehr hohen C-Konzentrationen ( $C \gg K_m$ ) ergibt sich dann

$$v_{\max} = k_3 [A] \quad (4)$$

Wird der Ausdruck  $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$  zu einer Konstanten  $K_m$  zusammengefaßt, so ist Gl. (3) identisch mit der bekannten, von Michaelis u. Menten<sup>27)</sup> gegebenen Formel der Enzymsubstratreaktion. Nach den von den genannten Autoren<sup>26, 27)</sup> gegebenen Methoden kann ohne Kenntnis der A-Konzentration  $v_{\max}$  und  $K_m$  aus den Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion bei verschiedenen C-Konzentrationen ermittelt werden. Wir fanden bei  $37^\circ K_m = 20 \cdot 10^{-5}$ . Außerdem bestimmten wir  $v_{\max}$  bei bekannter A-Konzentration und berechneten daraus  $k_3 = 0,019 \cdot t^{-1}$ . Mit diesen Werten für  $K_m$  und  $k_3$  wurde v für  $A = 1$  nach Gl. (3) berechnet. Die gefundenen v-Werte wurden ebenfalls auf  $A = 1$  reduziert. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Anfangsgeschwindigkeiten. Damit ist gezeigt, daß unsere Voraussetzung zutrifft und in der Tat ein chemisches Gleichgewicht zwischen C und A besteht.

Weiterhin wurde  $k_3$  aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktion mittels der für monomolekulare Reaktionen gültigen Gleichung berechnet.

$$k_3 = \frac{[X]_0}{[X]_0 - [X]_u} + \frac{1}{t} \quad (5)$$

$[X]_0$  = Anfangskonzentration;  $[X]_u$  = Umgesetzte X-Konzentration

Diese Gleichung ist allerdings nur anwendbar, wenn das Gleichgewicht (1) bereits von vornherein ganz nach rechts verschoben ist, so daß während der Reaktion keine Nachlieferung von X erfolgt. Diese Bedingung ist bei hohen C-Konzentrationen erfüllt.  $k_3$  ergab sich hiernach in befriedigender Übereinstimmung zu  $0,0175 \cdot t^{-1}$ .

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung über die Wirkung des Cholesterins wird durch die präparative Darstellung der unbekannten Stoffe A und X und des Endproduktes der Reaktion zu liefern sein.

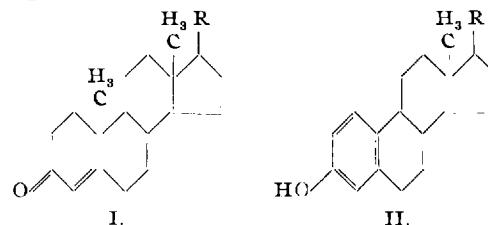
<sup>26)</sup> Z. physik. Chem. (A) **175**, 304 [1936].

<sup>27)</sup> Biochem. Z. **49**, 333 [1913].

A. Wolff, Berlin-Dahlem: „Über neue photochemische Reaktionen in der Reihe der Steroide und ihre physiologische Bedeutung.“

Auf Grund von Beobachtungen, wonach Mäuse und Ratten nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht an der Gesichtshaut und anderen exponierten Körperstellen Carcinome zeigten, stellte Roffo<sup>28)</sup> in Form einer Arbeitshypothese die Theorie auf, Cholesterin werde durch Einwirkung von ultraviolettem Licht in Stoffe mit cancerogener Wirkung übergeführt.

Um einen Beitrag zur Klärung dieser Frage zu liefern, wurden Steroide mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Atomgruppierung (I) sowie solche mit phenolischem Charakter (II) der Einwirkung von ultraviolettem Licht unterworfen.



Dabei bildeten sich bei den Stoffen vom Typus I äußerst schwer lösliche Dimerisationsprodukte, die einen Schmelzpunkt um  $360^\circ$  zeigen. Auf Grund der bisherigen Konstitutionsermittlung kann mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß hierbei die Verknüpfung zweier Moleküle an der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Konfiguration, und zwar vermutlich an den C-Atomen 3 und 4 erfolgt. Bei der Stoffklasse vom Typus II erhält man im Falle des Östrons ein Produkt, vom Schmelzpunkt  $268^\circ$  und einer Drehung  $[\alpha]_D^{25} = -43^\circ$ , bei dem höchstwahrscheinlich eine Umlagerung innerhalb des Moleküls vor sich gegangen ist. Bei einigen weiteren Keimdrüsenhormonen mit phenolischem Charakter wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, jedoch sind die Reaktionsprodukte in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärt.

Die spezifische physiologische Wirksamkeit dieser Bestrahlungsprodukte von Keimdrüsenhormonen ist im Vergleich zu den Ausgangsstoffen entweder vollkommen verschwunden oder auf einen minimalen Wert abgesunken. Wie weit sie noch andere physiologische oder gar pathologische Wirkungen hervorrufen können, müssen erst Tierversuche von längerer Dauer zeigen. Die Versuche werden fortgesetzt, außerdem auf andere Stoffklassen und andere Lichtquellen ausgedehnt.

Aussprache: Inhoffen, Berlin: Das Photoprodukt des Cholestenon ist durch Dimerisierung (ohne Wasserstoffverlust) entstanden. Die von Inhoffen u. Huang-Minlon durchgeführte thermische Spaltung des Photoproduktes lieferte in glatter Reaktion Cholestenon zurück (Naturwiss. **27**, 167 [1939]).

H. Dannenberg, Berlin-Dahlem: „Anwendung der Ultraviolettabsoption in der Steroidgruppe.“

Ultraviolettabsoptionsspektren sind sehr gut zur Charakterisierung ungesättigter Steroide geeignet. Die Absorptionsbanden werden gekennzeichnet durch die Lage des Bandenmaximums, die abhängig ist vom Lösungsmittel, und durch die Größe des Extinktionskoeffizienten im Maximum. Beide Werte sind bei gleicher Anordnung eines bestimmten chromophoren Systems im Sterinskelett konstant. Bei Steroiden, die zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten, ist die Absorption von der Verteilung der Äthylenbindungen im Ringsystem der Sterine abhängig. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen in einem Ring (Ergosterintyp) haben Maxima bei  $265-280 \text{ m}\mu$ , eine Verteilung über zwei Ringe (Cholesterintyp) bedingt dagegen nur eine Absorption um  $240 \text{ m}\mu$ . Die gleiche Bandenlage haben  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone, z. B.  $\Delta^4$ -Cholestenon und  $\Delta^{16}$ -Pregnenon-(3,20). Diese Verbindungstypen zeigen Maxima bei  $234 \text{ m}\mu$  in Äther, besitzen aber verschiedene Extinktionskoeffizienten. Substitution am chromophoren System bedingt eine Rotverschiebung des Spektrums. Den früher von Butenandt u. Mitarb. beschriebenen  $\Delta^1$ -Ketonen<sup>29)</sup> ( $\Delta^1$ -Cholestenon usw.), die ebenso

<sup>28)</sup> Bol. Inst. Med. exp. Estud. Cánc. Buenos Aires **13**, 409 [1936]; Z. Krebsforschg. **47**, 473 [1938].

<sup>29)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1850, 1854, 2091 [1935]; **69**, 1158 [1936]; **71**, 1681 [1938].

wie die  $\Delta^4$ - und  $\Delta^{16}$ -Ketone ein Absorptionsmaximum bei 234  $\mu\mu$  in Äther zeigen, kommt eine andere Konfiguration als bisher angenommen zu, die wahren  $\Delta^1$ -Verbindungen sind erst in den letzten Wochen im KW-I. für Biochemie dargestellt worden; ihr Absorptionsspektrum liegt etwas kurzwelliger.

*Aussprache:* Wienhaus, Tharandt: Spiegelt sich die größere oder geringere Hydrierungsgeschwindigkeit der verschiedenen im Ring-System gelagerten Äthylenbindungen in der Extinktion wieder? — Helferich, Leipzig: Ist es heute schon möglich, den Einfluß der zwei Methylgruppen auf den Gesamthabitus des Absorptionsspektrums zu prüfen? — Vortr.: Beide Fragen können heute noch nicht beantwortet werden, da zu wenig systematische Untersuchungen in dieser Richtung vorliegen. — Thießen, Berlin-Dahlem: Sicherlich werden auch geringfügige Änderungen im Molekül im Absorptionsspektrum erkennbar, wenn eine sehr verfeinerte Auswertung der Spektren erfolgt. Diese stellt freilich sehr hohe Anforderungen apparativer Art, die gegenwärtig nur selten erfüllbar sind.

K. H. Friedrich, Jena: „Beiträge zur Arzneimittelsynthese.“

Die Gründe, die für die Synthese einer lokalanästhetisch und sympathomimetisch wirksamen Verbindung sprechen, werden dargelegt, ferner die Wahl des p-Aminophenols als Grundkörper einer solchen Verbindung begründet. Es wurden zwei Reihen Körper hergestellt. Einmal erfolgte die Substitution der primären Amingruppe des p-Amino-diäthylamino-äthoxybenzols mit Alkyl- und Arylresten, zum anderen wurde sie mit aliphatischen Säureresten zu Säureamiden kondensiert. Besondere Schwierigkeiten bereitete die Erreichung der für die physikalisch-chemischen und pharmakologischen Untersuchungen erforderlichen Reinheit. U. a. wurden Oberflächen-spannung, Dissoziationskonstante und Basenlöslichkeit gemessen und die Beeinflussung der physikalisch-chemischen Konstanten durch die Substitution mit verschiedenen langen, geraden und verzweigten Ketten festgestellt. Mit Hilfe des Reizleitungsversuches am Nerv-Muskelpräparat des Frosches und des Capillardurchströmungsversuches an der Schwimmhaut des Frosches wurden die Verbindungen auf die erwarteten Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse waren befriedigend und gaben wichtige Hinweise für weitere Synthesen lokalanästhetisch-sympathomimetisch wirksamer Körper.

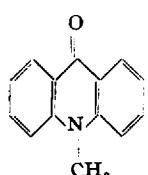
C. Rohmann, Jena: „Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und lokalanästhetischer bzw. sympathomimetischer Wirkung.“

Zur Vereinigung lokalanästhetischer und adrenergischer Effekte in einem Molekül scheinen zwei Wege besonders gangbar. Einmal die Abwandlung adrenergischer Stoffe unter möglichster Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten, die bisher für die Auslösung eines lokalanästhetischen Effektes als wichtig erkannt sind, zum anderen der Umbau lokalanästhetisch wirksamer Stoffe in dem Bestreben, adrenergische Effekte, und zwar tunlichst in richtiger Abschattierung neben der Hauptwirkung zu erreichen. Weiter wurde von Versuchen berichtet, die den Einfluß von Halogenen in der Lokalanästhesie betrafen. Es wurde eine Reihe neuer Verbindungen besprochen.

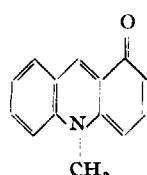
*Aussprache:* Boëtius: Sind die von Slotta behaupteten Zusammenhänge zwischen lokalanästhetischer Wirkung und Molekulargröße nach den neueren Untersuchungen noch aufrechtzuerhalten? — Vortr.: Die Molekulargröße braucht nicht immer mit den sich aus den Bruttoformeln ergebenden Molekulargewichten identisch zu sein. In Lösungen können die Stoffe z. B. durch Hydratation oder Polymerisation ihre Molekulargröße wesentlich ändern, so daß darin eine Begrenzung der Slottaschen Regel gegeben ist. Eigene Untersuchungen darüber laufen zurzeit.

S. Nitzsche, Jena: „Iso-Acidone.“

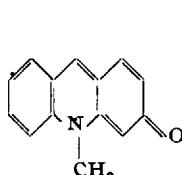
Außer dem bekannten N-Methyl-acridon (9) sind zwei weitere isomere N-Methyl-acridone formulierbar, für die der Name Iso-N-Methyl-acridone vorgeschlagen werden soll. Es sind dies das N-Methyl-acridon (3) und das N-Methyl-acridon (1).



N-Methyl-acridon (9)

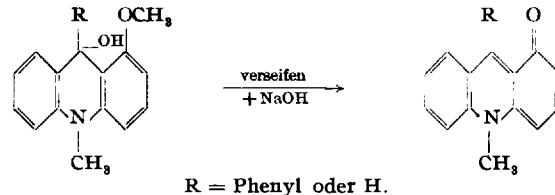


N-Methyl-acridon (1)

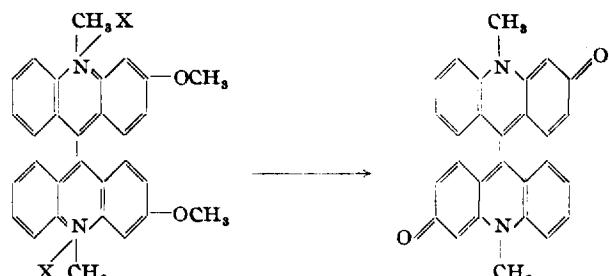


N-Methyl-acridon (3)

Zur Darstellung geht man aus von 1- bzw. 3-Methoxy-N-methyl-acridon, welches in das entsprechende N-Methyl-acridanol oder Acridiniumsalz übergeführt wird. Nach dem Verseifen des Methoxyls scheidet sich beim Zusatz von Natronlauge das Iso-N-Methyl-acridon, meist schon kristallin, ab, z. B.



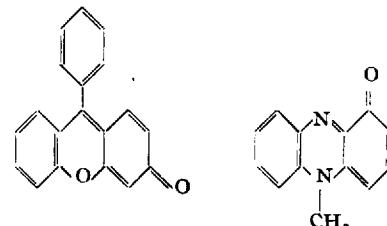
Ebenfalls gelingt es, Di-Iso-N-Methyl-acridonyle aus 1,1'-bzw. 3,3'-Dimethoxy-diacyridylumsalz darzustellen<sup>30)</sup>, z. B.



Während N-Methyl-acridon (9) eine in farblosen, flachen großen Prismen kristallisierende und wenig basische Substanz ist, bilden die Iso-N-Methyl-acridone nur kleinere Kristalle und sind stark gefärbt, und zwar die 1-Verbindungen blau, die 3-Verbindungen rot.

Ferner sind ihre Salze in wässriger Lösung beständig, die Salze der 1-Derivate sind rot, die der entsprechenden 3-Isomeren gelb gefärbt. Die freien Basen wie auch die Salze reizen stark zum Niesen. Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß N-Methyl-acridon (9) in Wasser unlöslich ist, während N-Methyl-acridon (3) wie auch die 1-Verbindung sich gut darin lösen.

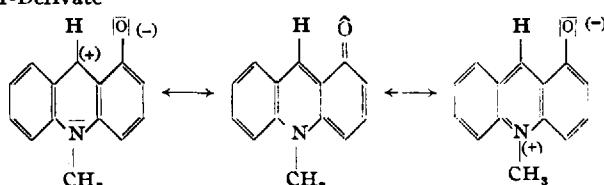
Zum Vergleich seien das 9-Phenyl-fluoron für die 3-, und das Pyocyanin für die 1-Derivate erwähnt:



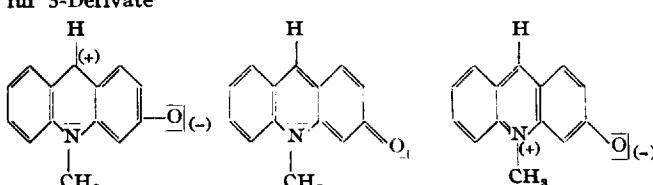
Nach Wrede erteilt das Pyocyanin seiner wässrigen Lösung eine schöne blaue Farbe. Es wird wohl kaum anzunehmen sein, daß die Farbe des N-Methyl-acridons (1) der des Pyocyanins nachsteht.

Zur Deutung der intensiven Farbe der Iso-N-methyl-acridone wird man die Mesomerievorstellung heranziehen müssen, wobei folgende Grenzformeln zu berücksichtigen sind:

für 1-Derivate



für 3-Derivate



<sup>30)</sup> K. Gleu u. S. Nitzsche, J. prakt. Chem. 153, 237 [1939].

In beiden Fällen wird man der Carbeniumbetainstruktur gegenüber der Ammoniumbetainstruktur den Vorzug geben müssen. Es wird also gewissermaßen ein Diphenylmethanfarbstoff vorliegen, der durch  $N\text{-CH}_3$ -Ring geschlossen und dessen Kation als Betain intramolekular neutralisiert ist.

*Aussprache:* Gleu, Jena: Für das Pyocyanin sind auch Formeln erörtert worden, die andersartige Oxydationsstufen betreffen, um eine Erklärung für die auffallend krasse Farbe zu finden. Die vom Vortr. gegebenen Betrachtungen dürften aber zur Deutung des Farbstoffproblems ausreichen.

M. Boëtius, Dresden: „**Betrachtungen über die mikroanalytische Bestimmung des Stickstoffs nach Lumas.**“

Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs gilt als eines der genauesten mikroanalytischen Bestimmungsverfahren. Bei genauerer Prüfung muß diese Behauptung auf die kleinen und mittleren Stickstoffgehalte bis zu etwa 20%, die ja auch in der Praxis die häufigsten sind, eingeschränkt werden, während bei höheren Stickstoffgehalten, namentlich solchen von über 40%, häufig größere Abweichungen erhalten werden. Systematische Untersuchungen haben auch hier eine Reihe von fehlerhaften Einflüssen erkennen lassen. In einer kurzen Übersicht werden die Fehlermöglichkeiten beleuchtet, die den einzelnen Teiloperationen der Bestimmung anhaften können. Bei der Wägung als erster Teiloperation lassen sich unter sorgfältiger Beachtung aller heute geltenden Grundsätze die Fehler so weit beschränken, daß auch bei kleinen Einwaagen (1 mg) ein störender Einfluß auf das Ergebnis nicht zu befürchten ist. Die nächste Fehlergruppe umfaßt die sog. „Gasfehler“, die das Volumen des aus der Substanz entbundenen Stickstoffs, der ausschließlich im Azotometer zur Messung gelangen soll, fälschlicherweise vergrößern. Zu dieser Fehlergruppe gehören Zuwächse aus nicht genügend reinem Kohlendioxyd, Luft aus den Hohlräumen der oxydierenden Rohrfüllung und Erhöhungen, die ihre Ursache in falschem Heizen des Rohres und unrichtiger Leitung des Verbrennungsvorganges haben ( $\text{CO}, \text{NO}$ ). Als dritte Gruppe treten endlich Fehler bei der Messung des Gasvolumens in Erscheinung, die auf einer fehlerhaften Azotometerteilung und deren nachträglichen Veränderung (Nachschleifen des undicht gewordenen Hahnes), auf einer unzweckmäßigen Konzentration der Kalilauge, auf ungenügender oder falscher Berücksichtigung des Wandfehlers (raumbeschränkende Wirkung der Kalilauge) und einer ungenügenden Berücksichtigung des Dampfdruckes der Kalilauge beruhen können. Bei dem Wandfehler konnte vor allem gezeigt werden, daß dessen Wert von der Konzentration der Lauge, von der Zeit der Ablesung, der Glasart des Azotometers und nicht zuletzt von der Erwärmung des Azotometers während der Bestimmung durch Strahlung abhängig ist.

*Aussprache:* Helferich, Leipzig: Kann man Azotometer aus Kunststoff (Plexiglas?) oder mit innerem Bakelit-Lack-Überzug mit Vorteil für die Mikroanalyse verwenden? — Vortr.: Solche Azotometer sind bisher noch nicht hergestellt worden, es lohnt sich

aber vielleicht, derartige Versuche einmal vorzunehmen. — Zur Anfrage von Ruff, Breslau, bezüglich der aus den sog. stickstoffhaltigen Kohlerückständen herrührenden Analysenfehler ist zu bemerken, daß derartige Rückstände bei der mikroanalytischen Bestimmung viel weniger zu befürchten sind als in der Makroanalyse. Die zur Beseitigung dieser Rückstände empfohlenen Maßnahmen, wie Mischen der Substanz mit Kaliumchlorat oder Bichromat, bieten aber keine Gewähr für eine sichere vollständige Verbrennung, weil die zugesetzten Oxydationsmittel bereits vor der völligen Verbrennung des Kohlerückstandes zerfallen sind. Viel wirksamer scheint hierfür ein Klopfen des Rohres nach der ersten Verbrennung, das den Zweck verfolgt, die Kohleteilchen wieder in innige Berührung mit dem Kupferoxyd der Rohrfüllung zu bringen. — Zur Frage von Sieverts, Jena, ob die Preglsche Korrektur von 2% noch zulässig sei, bemerkt Vortr., daß unter Anwendung von reinstem Kohlendioxyd und Vermeidung der übrigen Fehlerquellen der Abzug von 2% vom erhaltenen Stickstoffvolumen etwas zu groß ist und die Stickstoffwerte damit etwas zu tief ausfallen. Bei geringen Stickstoffgehalten liegen dann die Werte zwar meist noch in den üblichen Fehlergrenzen, bei hohen Stickstoffgehalten werden diese Grenzen jedoch unterschritten. Hier werden mit einem Abzug von 1,4% brauchbare Werte erhalten.

O. Krause, Breslau: „**Werkstoffeigenschaften und Struktur beim Hartporzellan.**“

Die meisten Versuche, die Werkstoffeigenschaften, insbesondere die mechanische Festigkeit des Hartporzellans zu beeinflussen, nahmen ihren Ausgang von üblichen keramischen Maßnahmen, wie Versatzänderungen. Indessen wurde durch umfangreiche Untersuchungen des Einflusses der Brennbedingungen — Brenntemperatur, Brenndauer und Ofenatmosphäre — auf die Werkstoffeigenschaften festgestellt, daß offenbar gewisse Bestwerte, z. B. der mechanischen Festigkeit, nicht überschritten werden können. Diese Erfahrung wurde im übrigen nicht nur beim Hartporzellan, sondern auch bei einer ganzen Reihe anderer keramischer Werkstoffe gemacht.

Vortr. hat deshalb den Einfluß untersucht, den ganz bestimmte Korngrößenklassen des Quarzes auf die mechanische Festigkeit des Porzellans ausüben. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß hierbei durch Einführung ganz bestimmter Kornklassen die maximale Festigkeit derartiger Hartporzellane um etwa 30% gesteigert werden kann. Vortr. erörterte dann die möglichen Ursachen, die nur in der Struktur des Werkstoffs liegen können. Mit Hilfe der planimetrischen Gesteinsanalyse wurden derartige Porzellane untersucht und zunächst Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der glasigen Grundmasse des Porzellans gezogen. Diese entfernt sich indessen nur ganz wenig von der handelsüblicher Porzellanen und dürfte etwa der Segerformel  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16-19 \text{SiO}_2$  entsprechen. Da in allen nach der Korngröße des Quarzes abgewandelten Massen dieser Versuche die Ausbildung des Keramits praktisch völlig gleich ist, bleibt somit als Erklärung nur die absolute Menge der in den Porzellanen vorliegenden Quarzkristallite übrig, die in den mechanisch hochwertigsten Massen ein ausgesprochenes Maximum besitzt. Daneben besitzt sicher aber auch die Größe dieser Quarzkristallite eine gewisse Bedeutung.

## RUNDSCHEA

### Abteilung für biochemische Qualitätsforschung in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Die neue Abteilung, die Anfang April dieses Jahres eröffnet wurde und von Dr. M. Ott geleitet wird, ist aus dem ehemaligen „Laboratorium für Sonderuntersuchungen“ hervorgegangen, das seit Anfang 1937 bestand und schon wiederholt mit Veröffentlichungen hervorgetreten ist<sup>1)</sup>. Der Aufgabenbereich dieser Abteilung erstreckt sich auf die analytische Erfassung aller die Qualität bedingenden chemischen Bestandteile der Ernährungsprodukte. Im Vordergrund des Interesses stehen zurzeit die analytische Erforschung des Eiweißes und seiner Bestandteile und die eingehende Beschäftigung mit den proteolytischen Fermenten

<sup>1)</sup> Genannt seien die Arbeiten von M. Ott, „Tierversuch oder chemische Bestimmung des Vitamin C“, diese Ztschr. 51, 537 [1938], und „Der Vitamingehalt des Grünlandes bei verschiedener Düngung“, Forschungsdienst 11, Sonderheft S. 236 [1938], sowie L. Schmitt u. M. Ott, „Zur Frage der Bewertung des Rohproteins in Futter- und Nahrungsmitteln“, ebenda 6, 597 [1938].

innerhalb und außerhalb des Tierkörpers. Das zweite Hauptgebiet bildet die chemische Vitaminbestimmung. Die augenblicklichen Arbeiten betreffen die analytische Erfassung des Vitamin C unter Berücksichtigung der biochemischen Redox-Systeme in der Pflanze. Weitere in Angriff genommene oder vorgesehene Arbeiten sind die Vereinfachung der Mineralstoffanalyse, die Auffindung biologisch einwandfreier Trocknungsmethoden und das Studium pflanzlicher Wuchsstoffe. Entsprechend diesen Aufgaben besteht die Abteilung aus je einem Laboratorium für Eiweiß-, Ferment- und Vitaminarbeiten und ist mit modernen Apparaturen, wie mechanischen Zerkleinerungsvorrichtungen, Thermostaten, Schnellzentrifugen, elektrischen Meßgeräten, optischen Apparaten und einer Tiefkühlleinrichtung versehen, die zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt wurden. Das zur Verarbeitung und zur Analyse gelangende Pflanzenmaterial stammt fast ausschließlich aus Düngungsversuchen der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt, die unter der Leitung von Dozent Dr. L. Schmitt steht.