

Konzentrationsänderungen beim Alkalisieren. Man verwendet z. B. NaOH-Konzentrationen von 15—25 %. Man hat ferner durch Variation der Vorreifecit und Temperatur, der Sulfidierdauer und Schwefelkohlenstoffmenge, besonders auch der Löse- und Nachreisetemperatur die Spinneigenschaften der Lösungen zu verbessern versucht. Wesentlichen Anteil daran nahm natürlich auch der apparative Aufbau und dessen dauernde Vervollkommenung. Besonders deshalb, weil nach den Erfahrungen der Viscoseindustrie ein gleichmäßiges Durchreagieren des Materials die Voraussetzung für eine einwandfreie spinntechnische Verarbeitung bildet und dies nur durch eine weitgehende Vervollkommenung der maschinellen Einrichtungen ermöglicht wird. Erst nachdem in der Technik das Viscoseverfahren schon weitgehend ausgearbeitet war und vielfach zur Durchführung kam, setzte die Forschung mit der Klärung der wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens ein.

Die Erkenntnisse bezogen sich in der Hauptsache auf die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Alkalisieren und der Bildung des Xanthogenats, während die kolloidchemischen Erscheinungen und Zustände in der Viscoselösung noch sehr strittig sind. Ein großer Teil der wissenschaftlichen Arbeiten befaßt sich zurzeit immer noch mit der Frage der

molekularen oder micellaren Reaktionsweise und dem sich daraus ergebenden Lösungszustand.

Für die Technik ist aber diese Auseinandersetzung vorerst nicht von unmittelbarer Bedeutung, denn die wissenschaftlichen Anschauungen stehen sich gegenseitig ausschließend gegenüber, während die Technik aus ihrer Erfahrung schließen muß, daß es je nach den Arbeitsbedingungen ganz verschiedene Lösungseigenschaften gibt, die auf den jeweiligen Zerteilungsgrad der Materie zurückzuführen sind.

Bei diesen mannigfachen Lösungszuständen der Viscose ist für die Technik vielmehr ein bestimmter im Hinblick auf die Spinneigenschaften von Wichtigkeit.

Es ist daher die Aufgabe, diesen zu erkennen, ihn zu analysieren und in Zusammenhang zu bringen mit den Arbeitsbedingungen bei der Viscoscherstellung. Auch hierbei ergibt sich eine Reihe von Forschungsaufgaben, im Verlauf deren Lösung sicher auch rein erkenntnismäßig wichtige Ergebnisse zu erzielen sein werden. Auch hier würde also die Hochschulforschung wertvolle Hilfe zur Weiterentwicklung unseres Industriezweiges leisten können, wobei sie ihrem Grundsatz, möglichst allgemein erkenntnismäßige Forschung zu betreiben, ohne weiteres gerecht werden könnte.

Eingeg. 20. August 1941. [A. 89.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchener Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 5. Februar 1942.

K. Clusius u. G. Faber: *Physikalisch-chemische Messungen am Germaniumwasserstoff GeH_4 .*

Durch Zersetzung von Magnesiumgermanid mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak und Rektifikation des Rohgases wurden 2,71 reines Morogerman, GeH_4 , und 0,51 Di-german, Ge_2H_6 , hergestellt. Im Gegensatz zu den Literaturangaben ist reines GeH_4 ein sehr stabiles Gas, das auch nach monatelanger Berührung mit Halinfett (Apiezon N) keine Veränderung erleidet. Flüssiges Ge_2H_6 hat fast den gleichen Brechungsindex wie Glas, so daß eingetauchte Glasstäbe unsichtbar werden. Im festen Zustand ist GeH_4 polymorph; drei verschiedene Phasen konnten calorimetrisch und optisch sicher nachgewiesen werden. Phase III (stark doppelbrechend) erstreckt sich beim Erwärmen von 0° abs. bis 73,20°, dann folgt bis 76,5° abs. Phase II (stark doppelbrechend), von da bis zum F. 107,2° abs. die schwach doppelbrechende Phase I. Außerdem existiert bei 62,9° abs. eine Anomalie im Verlauf der Molwärme, die dort von 12 auf 21 cal steigt und dann abrupt auf 13 cal wieder abfällt. Die Umwandlungen III \rightleftharpoons II und II \rightleftharpoons I zeigen Hysterese von 0,28° und 0,45° Breite; ihre integralen Umwandlungswärmen zwischen 68,5° und 74,5° betragen 130 cal/Mol bzw. zwischen 74,5° und 78,0° 129,3 cal/Mol. Die Schmelzschräfe¹⁾ betrug 24 000, die Schmelzwärme ist 199,7 cal/Mol. Der Siedepunkt liegt bei 184,8° abs., die calorimetrisch bestimmte Verdampfungswärme ergibt sich zu 3361 cal/Mol. Die nach dem dritten Hauptsatz berechnete calorische Entropie am Siedepunkt für das Gas bei 1 at Druck beläuft sich auf $46,56 \pm 0,20$ Clausius, in bester Übereinstimmung mit der statistisch berechneten Entropie von 46,60 Clausius; letzterer Wert wurde unter Benutzung des Trägheitsmoments $8,3 \cdot 10^{-40}$ g/cm² für das GeH_4 -Moleköl bestimmt, das man aus elektronenoptischen Daten von Wierl erhält.

Sitzung vom 19. Februar 1942.

K. Clusius u. W. Schanzer: *Über den anodischen Abbau deuterierter Fettsäuren.*

Im ersten Teil²⁾ des Vortrages wurde der Mechanismus der Propylen- und Propanbildung bei der Elektrolyse der Buttersäuren behandelt. Um die einzelnen Wasserstoffatome, die zur Carboxylgruppe α - bzw. β - bzw. γ -ständig sind, zu unterscheiden, wurden außer den gewöhnlichen auch geeignet deuterierte Buttersäuren verwendet. Die Analyse der gebildeten Kohlenwasserstoffe geschah mittels einer Schwebewaage. Zunächst ergab sich, daß im Gegensatz zur Essig- und Propionsäure das Butyration nicht völlig austauschbeständig während der Elektrolyse ist, und zwar handelt es sich um den α -ständigen Wasserstoff, der partiell mit dem Wasserstoff des Lösungswassers ausgetauscht wird. Dies geht daraus hervor, daß ein Propylen entsteht, das bei der Elektrolyse

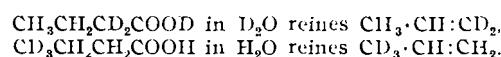
von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ in D_2O schwerer als $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ und von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{COOD}$ in H_2O leichter als $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CD}_2$ ist.

Der Austausch, bezogen auf ein α -ständiges Wasserstoffatom, beträgt $\sim 7\%$.

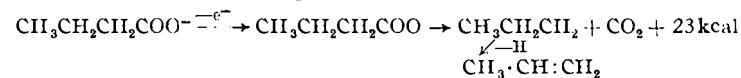
¹⁾ Über Definition und Begriff der Schmelzschräfe siehe K. Clusius u. L. Stavely, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

²⁾ Vgl. W. Schanzer u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. A, im Druck.

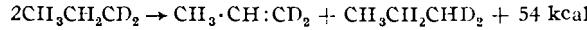
Ferner liefert



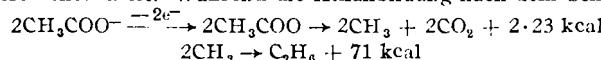
Nach diesen Ergebnissen erfolgt die Propylenbildung ausschließlich durch Dehydrierung eines β -ständigen H-Atoms. Eine innermolekulare Wanderung eines H-Atoms findet nicht statt:



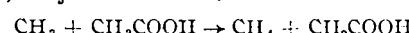
Die gleichzeitig stattfindende Propylbildung wurde erstmalig beobachtet; sie kann durch Analyse der bei den verschiedenen deuterierten Säuren auftretenden Reaktionsprodukte ebenfalls eindeutig erklärt werden als Disproportionierung zweier intermediär auftretender Propylradikale. Dabei hydriert der β -ständige Wasserstoff des einen das andere Radikal an der freien Valenz; z. B.:



Im zweiten Teil wurde über den Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure berichtet. Bei kleinen Stromdichten wird nämlich aus zentrierten, Essigsäure enthaltenden Acetatlösungen nicht nur Äthan, sondern auch Methan anodisch entwickelt. Während die Äthanbildung nach dem Schema



zwangsläufig beschrieben werden kann, ist die Herkunft des vierten H-Atoms, durch das die Methylgruppe der Essigsäure an der Anode (!) zu Methan hydriert wird, keineswegs klar. Frühere Versuche hatten nun gezeigt, daß die isotope Zusammensetzung des Äthans eindeutig von der Beschaffenheit der Acetationen nicht aber vom Lösungswasser abhängt. So entsteht aus CH_3COONa stets C_2H_6 , gleichgültig, ob H_2O oder D_2O als Lösungsmittel dienen. Wie nun neue Versuche zeigten, gilt dasselbe auch für CH_4 . Damit ist eindeutig bewiesen, daß das vierte Wasserstoffatom aus einer CH-Bindung der Essigsäure stammt. Tatsächlich ist von den beiden möglichen Reaktionen, die man beim intermediären Auftreten freien Methyls annehmen muß, diese Reaktion diejenige mit dem kleineren Energiebedarf; die Abspaltung des ersten H aus H_2O erfordert nämlich 115 kcal, die Lösung einer CH-Bindung dagegen 92 kcal. Immerhin ist es zunächst überraschend, daß diese Reaktion überhaupt abläuft, da ja offenbar nach

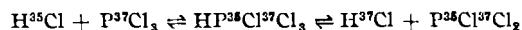


für eine sich schließende CH-Bindung eine andere geöffnet wird, so daß die gesamte Wärmeförderung 0 sein sollte. Außerdem braucht dieser Mechanismus sicherlich eine Aktivierungswärme von einigen Calorien, so daß die glatte CH_4 -Bildung nicht ohne weiteres zu verstehen ist. Nun haben aber Bonhoeffer und Harteck gezeigt, daß die Ablösearbeit des ersten H im CH_4 nicht, wie sonst in aliphatischen Ketten, ~ 92 kcal ist, sondern zwischen 98 und 110 kcal, sagen wir bei rd. 104 kcal liegen muß. Damit erhält die obige Reaktion eine positive Wärmeförderung von ~ 12 kcal, was die notwendige Aktivierungswärme sicher decken wird. Die Annahme, daß zwischen durch CH_3 -Radikale auftreten, wurde noch durch einen besonderen Versuch geprüft. An sich ist Essigsäure eine schwer dehydrierbare Verbindung; man mußte also erwarten, daß bei der Elektrolyse von $\text{CD}_3\text{COOH} - \text{CD}_3\text{COONa}$ in einem $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch vorzüglich der Alkohol angegriffen werden würde, so daß das entstehende Methan nicht die Zusammensetzung CD_4 , sondern CD_3H haben sollte. Das war nun tatsächlich der Fall.

Diesem Versuch kommt insofern besondere Bedeutung zu, als er nicht durch die Peroxydtheorie von Fichter erklärt werden kann, so daß diese als widerlegt gelten muß. Der Einwand, daß ein Teil des Alkohols zu leichter Essigsäure oxydiert worden ist, so daß zu CD_4 sich auch CH_4 zumischen könnte, wodurch gerade das Molgewicht des CD_3H vorgetäuscht wäre, ist nicht stichhaltig. Untersucht man nämlich das gleichzeitig gebildete Äthan, so stimmt es recht gut auf die Zusammensetzung C_2D_6 , was unmöglich wäre, wenn während der Elektrolyse CH_3COOH auftreten würde. Der dehydrierte Essigsäurerest wird wahrscheinlich an der Anode zu Wasser verbrannt. Für diese Ansicht spricht die Tatsache, daß sich beim Fortgang der Elektrolyse mehr und mehr leichter Wasserstoff dem kathodisch entwickelten Deuterium beimischt, wenn CH_3COOD in D_2O elektrolysiert wird. Neben einer Reihe von anderen Reaktionen, die hier übergegangen sind (Entstehung von CH_3OH , $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ usw.), laufen also bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe zwei konkurrierende Vorgänge nebeneinander her. Bei hohen Stromdichten ist die Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung der CH_3 -Radikale groß, und es entsteht Äthan; bei kleinen Stromdichten tritt dagegen der Angriff der CH_3 -Radikale auf die Essigsäure der Lösung hervor, und es wird Methan gebildet.

K. Clusius u. H. Haimerl: Austausch der Cl-Atome von H^{35}Cl mit Chloriden.

Über den Austausch von Cl-Atomen zwischen verschiedenen Chlorverbindungen ist fast nichts bekannt. Da bei der Gewinnung reiner Chlorisotope im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München mehrere Liter Chlorwasserstoff abgefallen waren, bei denen das Verhältnis von $^{36}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ gegenüber dem im natürlichen Chlor stark verschoben war, konnte der Chlor austausch zwischen HCl einerseits und PCl_3 , AsCl_3 , POCl_3 , SiCl_4 , S_2Cl_2 , CCl_4 und KCl andererseits untersucht werden. Die Verbindungen kamen im gasförmigen Zustand meist bei Zimmertemperatur zur Einwirkung, soweit es der Dampfdruck zuließ; teilweise heterogen waren die Versuche mit AsCl_3 und S_2Cl_2 , ausschließlich heterogen die mit KCl . Nach der wechselseitigen Einwirkung wurden die Chloride durch ein auf -130° gebrachtes Kältebad vom Chlorwasserstoff getrennt und dessen Dichte mit der Schwerewaage untersucht. Bei PCl_3 und AsCl_3 findet ein rascher, nach wenigen Minuten vollständiger Austausch statt; POCl_3 tauscht mit gut messbarer Geschwindigkeit, SiCl_4 und S_2Cl_2 noch langsamer (nach 1 h noch nicht völlig) und schließlich CCl_4 überhaupt nicht aus. Vermutlich geht die Reaktion über intermediäre Anlagerungsverbindungen nach dem Schema:



Bei SiCl_4 vielleicht auch im Dreierstoß nach



wobei das Gleichgewicht überwiegend nach links verschoben ist. Doch muß bei allen Reaktionen auch die Möglichkeit eines heterogenen Mechanismus an der Gefäßwand, evtl. unter Beteiligung von Wasserspuren, ins Auge gefaßt werden. Versuche mit grobem und feinkörnigem Kaliumchlorid zeigen, daß der Austausch nur an der Salzoberfläche erfolgt. Man hat so ein Mittel, um die Größe der Oberfläche von pulverförmigen Chloriden einwandfrei zu bestimmen.

KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 15. Dezember 1941.

Vorsitzender: R. Kuhn.

W. John, Göttingen: Neuere Synthesen auf dem Vitamin-E-Gebiet.

Die für das Laboratorium geeignete Methode zur Darstellung von Seitenkettenhomologen des α -Tocopherols ist die Umsetzung des 3,4,6-Trimethyl-2-methoxy-5-acetoxy-benzylacetons mit Alkylhalogeniden nach der Methode von Grignard. Für technische Zwecke ist wahrscheinlich ein entsprechendes Verfahren, das von Pseudocumol aus geht, zweckmäßiger. Nach beiden Verfahren ist zur Darstellung des α -Tocopherols selbst ein C_{16} -Halogenid notwendig, das der verzweigten Seitenkette der Tocopherole entspricht. Die Synthese solcher C_{16} -Halogenide ist einfach durchführbar, z. B. ausgehend von Hexahydrofarnesylybromid über das Cyanid und Amin nach der Methode von v. Braun¹⁾. Das bei der Synthese entstehende α -Tocopherol ist ebensoviel wie das bei der Karrerschen Synthese entstehende Produkt ein Racemat aus gleichen Teilen einer reinen d-Form und einer dazu spiegelbildlichen l-Form; es handelt sich in beiden Fällen um ein Diastereomerengemisch aus 8 Komponenten. Die von Karrer gewählte Bezeichnung d,l- α -Tocopherol ist daher irreführend und sollte durch eine Bezeichnung ersetzt werden, die über die optische Anordnung keine Aussagen macht. Derivate der nach beiden Methoden synthetisierten α -Tocopherole zeigen keine erkennbaren Unterschiede.

Auch die Verwendung der Bezeichnung α -Tocopherol für die synthetischen Präparate sollte mit Vorbehalt geschehen, da die Struktur der Seitenkette der Tocopherole nicht bewiesen ist. Die

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2844 [1910]; 44, 1464, 2867 [1911].

vom Vortr. synthetisierten Seitenkettenhomologen des α -Tocopherols sind in ihren physikalisch-chemischen Daten zum Teil ebenso viel oder ebenso wenig verschieden vom natürlichen α -Tocopherol wie das sog. d,l- α -Tocopherol. Die Ergebnisse des Tierversuchs liegen noch nicht vor. Die Synthese der C_{16} -Säure, die Fernholz durch Chromsäureoxydation aus α -Tocopherol erhalten hat, ist vom Vortr. ebenfalls aus Hexahydrofarnesol durchgeführt worden. In den Schmelzpunkten stimmen die Derivate beider Präparate überein, die Unterschiede in optischer Beziehung sind gering. Dadurch wird die bisher verwendete α -Tocopherol-Formel einem Beweis näher gebracht.

Die Verwendungsmöglichkeiten des synthetischen Tocopherols in Veterinär- und Humanmedizin werden erörtert.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Mitteilung der Geschäftsstelle

Eine Aufforderung an die Mitglieder des VDCh betreffend
Rücklieferung der Vereinszeitschrift,

bedingt durch die bekannte Mangellage in der Papierzuteilung, sowie eine andere aus gleichem Grunde ergangene Mitteilung enthält eine diesem Heft beigefügte Beilage (blau) des VDCh.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Gefallen: Dr.-Ing. H. Pix, Prag, Chemiker bei den Böhmischo-Mährischen Stickstoffwerken in Mährisch-Ostrau, Mitglied des VDCh, Inhaber des E. K. II, am 5. September 1941 als Unteroffizier im 26. Lebensjahr. — Dr. W. Reischel, Berlin, wiss. Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Stärkefabrikation des Instituts für Gärungsgewerbe, als Oberpionier im Alter von 31 Jahren am 7. Januar im Osten.

Geburtstage: Oberreg.-Rat Dr. E. Richm, Präsident der Biologischen Reichsanstalt, Berlin, feierte am 28. Februar seinen 60. Geburtstag. — Dr. E. Rupp, emer. o. Prof. der Pharmazie in der Philosoph. Fakultät der Universität Breslau und ehemaliger Direktor des Pharmazeut. Instituts, feierte am 19. Februar seinen 70. Geburtstag.

Jubiläen: Dr. M. Wolf, Direktor bei der Auergesellschaft, (Sondergebiet: Radioaktivität und Phosphoreszenz), Mitglied des VDCh seit 1925, feierte am 3. März sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt: Dr. R. Brill, Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie der T. H. Darmstadt¹⁾, ist unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie übertragen worden. — Dr. C. Kröger (Breslau), apl. Prof. und Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Reichsuniversität Posen, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für anorganische Chemie übertragen. — Dr. phil. A. Schneider, Dozent f. Chemie an der T. H. Stuttgart, zum Abteilungsleiter am Institut für physikalische Chemie der Metalle des KWI für Metallforschung. — Dr. H. Thies, München, zum Dozenten für Pharmazeutische u. Lebensmittelchemie an der Universität München.

Gestorben: Prof. Dr. B. Possanner von Ehrenthal, Vorsitzender der papiertechnischen Abteilung der Staatlichen Ingenieurschule Köthen (Anhalt), Mitglied des VDCh seit 1923, am 20. Februar im Alter von 63 Jahren. — G. Ruth, Hamburg-Wandsbek, Begründer u. Seniorchef d. Fa. G. Ruth, Temperol-Werke, Chem. u. Lackfabriken, am 23. Januar im Alter von 74 Jahren. — Obering. A. Walter, Prokurist u. Leiter der Patentabteilung der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, Mitglied des VDCh seit 1929, am 2. März im 62. Lebensjahr.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 54, 408 [1941].



Am 26. Januar 1942 fiel in treuer Pflichterfüllung im Osten der Stabsapotheke Herr

Dr. Karl Dorner

Inhaber des Kriegsverdienstkreuzes II. Klasse mit Schwertern

Der Heimgegangene, der seit Kriegsbeginn unter den Waffen stand und im Westen, auf dem Balkan und zuletzt im Osten eingesetzt war, war seit 1933 in meinem Kontroll-Laboratorium als Chemiker beschäftigt. Seine von gewissenhafter Pflichterfüllung, unermüdlichem Fleiß und hohem Können getragenen Arbeiten zeichneten ihn ebenso als hervorragenden Mitarbeiter aus, wie er wegen seiner unbefleckten Ehrenhaftigkeit, seines echten Kameradschaftsgeistes und seiner vorbildlichen Verträglichkeit ein vor trefflicher Arbeitskamerad war. Ich klagte aufs tiefste den Verlust dieses hochgeschätzten Mitarbeiters, dem ich ein ehrendes Gedenken bewahren werde.

Darmstadt, den 21. Februar 1942.

E. Merck
Chemische Fabrik, Darmstadt.

Redaktion: Dr. W. Foerst.

Redaktion: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 211606. — Geschäftsstelle des VDCh: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 210134. — Telegrame: Chemikerverein Berlin. Postscheckkonto: Verein Deutscher Chemiker, Berlin 78853. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736. Postscheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.