

Konzentrationsänderungen beim Alkalisieren. Man verwendet z. B. NaOH-Konzentrationen von 15—25 %. Man hat ferner durch Variation der Vorreifezeit und Temperatur, der Sulfidierdauer und Schwefelkohlenstoffmenge, besonders auch der Löse- und Nachreifetemperatur die Spinneneigenschaften der Lösungen zu verbessern versucht. Wesentlichen Anteil daran nahm natürlich auch der apparative Aufbau und dessen dauernde Vervollkommnung. 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 Erkenntnissse bezogen sich in der Hauptsache auf die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Alkalisieren und der Bildung des Xanthogenats, während die kolloid-chemischen 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

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Münchner 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 Ammonbromid in flüssigem Ammoniak und Rektifikation des Rohgases wurden 2,7 l reines Morogerman, GeH_4 , und 0,5 l Digerman, Ge_2H_6 , hergestellt. Im Gegensatz zu den Literaturangaben ist reines GeH_4 ein sehr stabiles Gas, das auch nach monatelanger Berührung mit Halbfett (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 $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ und $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ 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 Schmelzscharfe¹⁾ 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 Benützung des Trägheitsmoments $8,3 \cdot 10^{-40}$ g/cm² für das GeH_4 -Molekel 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 Butyrat nicht völlig austauschbar 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 $\sim 7\%$.

⁴⁾ Über Definition und Begriff der Schmelzschrfe siehe K. Clusius u. L. Staveley, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

^{a)} Vgl. W. Schanzer u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. A, im Druck.

molekularen oder micellaren Reaktionsweise und dem sich daraus ergebenden Lösungszustand.

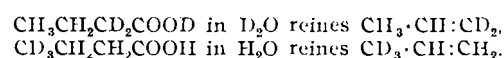
Für die Technik ist aber diese Auseinandersetzung vorerst nicht von unmittelbarer Bedeutung, denn die wissenschaftlichen Anschauungen stehen sich gegenseitig ausschließend gegenüber, während die Technik aus ihrer Erfahrung schließen muß, daß es je nach den Arbeitsbedingungen ganz verschiedene Lösungseigenschaften 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 Spinn Eigenschaften von Wichtigkeit.

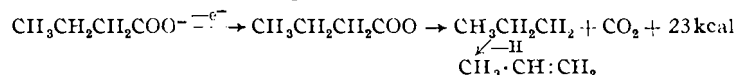
Es ist daher die Aufgabe, diesen zu erkennen, ihn zu analysieren und in Zusammenhang zu bringen mit den Arbeitsbedingungen bei der Viscosetherstellung. Auch hierbei ergibt sich eine Reihe von Forschungsaufgaben, im Verlauf deren Lösung sicher auch rein erkenntnistäufig wichtige Ergebnisse zu erzielen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

Eingeg. 29. August 1941. [A. 89.]

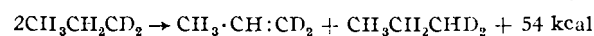
Ferner liefert



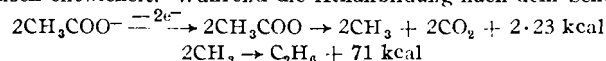
Nach diesen Ergebnissen erfolgt die Propylenbildung ausschließlich durch Dehydrierung eines β -ständigen H-Atoms. Eine intramolekulare Wanderung eines H-Atoms findet nicht statt:



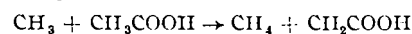
Die gleichzeitig stattfindende Proparbildung wurde erstmalig beobachtet; sie kann durch Analyse der bei den verschiedenen deuterierten Säuren auftretenden Reaktionsprodukte ebenfalls eindeutig erklärt werden als Disproportionierung zweier intermediär auftretender Propylradikale. Dabei hydriert der β -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 konzentrierten, Essigsäure enthaltenden Acetatlösungen nicht nur Äthan, sondern auch Methan anodisch entwickelt. Während die Äthanbildung nach dem Schema



zwanglos beschrieben werden kann, ist die Herkunft des vierten H-Atoms, durch das die Methylgruppe der Essigsäure an der Anode (1) 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 Abspargung des ersten H-Atoms 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

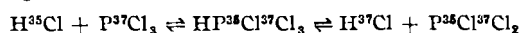


für eine sich schließende CH-Bindung eine andere geöffnet wird, so daß die gesamte Wärmetönung 0 sein sollte. Außerdem braucht dieser Mechanismus sicherlich eine Aktivierungswärme von einigen Calorien, so daß die glatte CH_4 -Bildung nicht ohne weiteres zu verstehen ist. Nun haben aber *Bonhoeffer* und *Harteck* gezeigt, daß die Ablösarbeit 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 Wärmetönung von ~ 12 kcal, was die notwendige Aktivierungswärme sicher decken wird. Die Annahme, daß zwischendurch CH_3 -Radikale auftreten, wurde noch durch einen besonderen Versuch geprüft. An sich ist Essigsäure eine schwer dehydrierbare Verbindungsform; man mußte also erwarten, daß bei der Elektrolyse von $\text{CD}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CD}_3\text{COONa}$ in einem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -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.

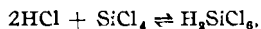
Diesem Versuch kommt insofern besondere Bedeutung zu, als er nicht durch die Peroxydtheorie von Fichler erklärt werden kann, so daß diese als widerlegt gelten muß. Der Einwand, daß ein Teil des Alkohols zu leichter Essigsäure oxydiert worden ist, so daß zu CD_3 sich auch CH_3 zumischen könnte, wodurch gerade das Molegewicht des CD_3H vorgetauscht 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 übergangen sind (Entstehung von CH_3OH , CH_3COOCH_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. Halmerl: 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 $^{35}Cl:^{37}Cl$ gegenüber dem im natürlichen Chlor stark verschoben war, konnte der Chloraustausch zwischen HCl einerseits und PCl_5 , $AsCl_3$, $POCl_3$, $SiCl_4$, 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 Schwebewaage untersucht. Bei PCl_5 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 geeignetste 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 ausgeht, 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 Hexahydrofarnesylbromid über das Cyanid und Amin nach der Methode von v. Braun¹⁾. Das bei der Synthese entstehende α -Tocopherol ist ebensowenig 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 Diastereomerenmisch 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

vom Votr. 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 Votr. 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 beigelegte Beilage (blau) des VDCh.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Gefallen: Dr.-Ing. H. Pix, Prag, Chemiker bei den Böhmischemährischen Stickstoffwerken in Mährisch-Ostau, 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. Riehm, 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, Vorstand 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, 468 [1941].



Am 26. Januar 1942 fiel in treuer Pflichterfüllung im Osten der Stabsapotheker 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 besch. fgt. Seine von gewissenhaftester Pflichterfüllung, unermüdlichem Fleiß und hohem Können getragenen Arbeiten zeichneten ihn ebenso als hervorragenden Mitarbeiter aus, wie er wegen seiner unbedingten Ehrenhaftigkeit, seines echten Kameradschaftsgeistes und seiner vorbildlichen Verträglichkeit ein vortrefflicher Arbeitskamerad war. Ich beklage 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. Telegramme: Chemikerverein Berlin. Postcheckkonto: Verein Deutscher Chemiker, Berlin 78853. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736, Postcheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2844 [1910]; 44, 1464, 2807 [1911].