

VERSAMMLUNGSBERICHTE

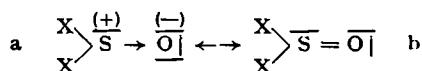
Grazer Hochschulen.

Chemisches Colloquium am 22. Mai 1944.

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Müller.

Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch, T. H. Graz: Über die halbpolare Sulfonyl-Bindung.

An Hand der Schwingungsspektren von Stoffen mit Sulfonyl-Gruppe $\text{SO}-\text{Sulfoxide R-SO-R}$, Thionylchlorid Cl-SO-Cl , Chlor-sulfinsäureester Cl-SO-OR , Schwefligsäureester RO-SO-OR — wird neuerlich gezeigt, daß der Gruppe SO eine „charakteristische Frequenz“ um 1200 cm^{-1} zukommt, aus der auf eine Federkraft von der Größenordnung $f(\text{SO}) \sim 9 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$ geschlossen werden kann. Dies entspricht einer elastischen Festigkeit, wie sie sonst nur bei einer Doppelbindung beobachtet wird. Soweit man an SO_2 durchgeführte Messungen heranziehen kann, aus dessen Spektrum sich gleichfalls ein Kraftwert $f(\text{SO}) \sim 9 \cdot 10^6$ ergibt, entsprechen auch Atomabstand $r \sim 1,46 \cdot 10^{-8}$ und Dissoziationsarbeit $D \sim 149 \text{ kcal/Mol}$ der SO-Bindung den Verhältnissen einer Doppelbindung. — Im Zusammenhang mit diesen Feststellungen wird die Frage erörtert, ob es sich hier tatsächlich um eine Doppelbindung handeln kann oder nicht. Bei Gültigkeit des Oktettprinzips wäre dies nicht der Fall, da das Schwefel-Atom eine nicht stabile Zehnerschale besäße; nach der Oktett-Theorie ist also anzunehmen, daß von den beiden elektromeren Grenzstrukturen a und b



die Formulierung a mit „halbpolarer Bindung“ trotz ihrer Polarität energetisch wesentlich begünstigt ist gegenüber der unpolaren Doppelbindungsform b mit Zehnerschale um S, so daß für die mesomere Zwischenform im wesentlichen die Struktur a zu erwarten wäre. Nun kann aber von einer strengen Gültigkeit des Oktettprinzips bei Atomen der zweiten kurzen Periode kaum gesprochen werden. Es ist daher zur Entscheidung der aufgenommenen Frage weiteres Erfahrungsmaterial heranzuziehen: Die Dipolmomente von Cl_2S , Cl_2SO , Cl_2SO_2 geben mit den Werten 0,6, 1,58, 1,86 DE keinen Aufschluß; dagegen wurden von Vries-Rodebush für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ die Werte 1,57, 4,17, 5,05 DE bestimmt, deren abnorme Größe nur bei Strukturen vom Typus a zu verstehen ist. Aus der Molekülrefraktion von Substanzen der Reihe X_2S , X_2SO , X_2SO_2 haben Strecker-Spitaler abgeleitet, daß dabei der Refraktionsbeitrag des Schwefels der Reihe nach die Werte 7,80, 6,98, 5,34 annimmt; ihr Schluß, daß dies mit dem Übergang vom 2-, zum 4-, zum 6wertigen Zustand zusammenhängt, ist aber deshalb nicht zwingend, weil sowohl bei Form a als bei b dieser Struktur-Übergang begleitet ist vom Anteiligwerden der beiden nicht anteiligen Elektrodenpaare des Schwefels und weil man über die Auswirkung dieses Umstandes auf die Polarisierbarkeit nichts weiß. Aus den Parachor-Werten, die zum Unterschied von sonstigen Erfahrungen an Doppelbindungen für die SO- und SO_2 -Gruppe kein Inkrement aufweisen, wird insbes. in der englischen Literatur auf Form a geschlossen; auch dies ist nicht zwingend, da wieder über den Einfluß des Anteiligwerdens der Elektronen auf die Oberflächenspannung gar nichts bekannt ist, so daß eine Unterscheidung zwischen a und b unmöglich wird. Das chemische Verhalten der Substanzen mit SO- bzw. SO_2 -Gruppe spricht dagegen ziemlich eindeutig für a und gegen b. Denn solche Stoffe zeigen weder Anlagerungsreaktionen noch Enolbildung, noch Konjugationstendenz, noch chromophore Wirkungen usw.; da diese charakteristischen Erscheinungen auf die Eigenschaften von Elektronen zweiter Art, die wohl auch in einer S=O-Bindung anzunehmen wären, zurückzuführen sind, kann aus ihrem Fehlen das Nichtvorhandensein einer „ungesättigten“ Doppelbindung gefolgt werden. — Insofern also aus der Erfahrung Schluß auf den Bindungstyp gezogen werden können, sprechen sie für die auch von der Theorie befürwortete Struktur a. Zusammengekommen mit der eingangs gemachten Feststellung ergibt sich somit: Hinsichtlich elastischer Festigkeit, Atomabstand und Dissoziationsenergie verhält sich die halbpolare Bindung wie eine Doppelbindung. Abschließend wird der Versuch gemacht, das Nichtvorkommen von Strukturen der Form $\text{X}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ einerseits, X-S-O-X andererseits mit den Besonderheiten der halbpolaren Bindung in ursächlichen Zusammenhang zu bringen.

Physikal. Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 19. November 1943.

v. Laue, Berlin: Über den Wulfschen Satz und die Gleichgewichtsform von Kristallen.

Für den Wulfschen Satz, wonach es in einem Kristall einen Punkt geben muß so, daß das Verhältnis der Abstände der Kristallflächen von diesem Punkt zu den Oberflächenenergien der betreffenden Kristallflächen konstant ist, gibt Vortr. einen mathematischen Beweis, ausgehend von dem Prinzip des Minimums der freien Energie.

Volz, Berlin: Absorptionsquerschnitte für die Absorption langer Neutronen.

Durch Messung der Abnahme der Strahlungsintensität von Neutronen durch eine Folie kann der Wirkungsquerschnitt der Atome der Folie bestimmt werden. Es können außerdem die durch Streuung abgelenkten Neutronen ermittelt werden, wenn man unter einem beliebigen Winkel zum direkten Durchgang die Intensität der Neutronenstrahlung mißt und unter der Annahme, daß die Ablenkung für alle Richtungen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, über den Gesamtraum summiert. Vortr. verglich die eigenen umfassenden Messungen an Elementen mit anderen Messungen, auch solchen, die mit Hilfe der durch Absorption entstandenen Radioaktivität durchgeführt wurden.

Colloquium am 7. Januar 1944.

R. K. Döpel, Berlin: Die Unterschreitung der spektralanalytischen Nachweisbarkeitsgrenze eines Spurenelementes durch die Analyse kernphysikalischer Emissionen.

Nachweis und quantitative Bestimmung von Spurenelementen können durch Erzeugen von β -Strahlung nach Beschießen mit langsamem Neutronen mit Empfindlichkeit unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze der spektralanalytischen Methode durchgeführt werden. Neben den anderen Strahlungsarten führt nur die Bestimmung der Halbwertszeit der β -Strahlung zu brauchbaren Ergebnissen. Für zwei Elemente ist die Methode ohne weiteres anwendbar, wenn entweder die Strahlung des Spurenelementes oder die des zu prüfenden Elementes die sehr viel größere Halbwertszeit besitzt. Bei annähernd gleichen Halbwertszeiten sind besondere Bedingungen notwendig, wie im Falle von Pt und Ir, wo die β -Strahlung des Pt durch Al-Platten abgedeckt werden kann. Es sind aber Eichkurven notwendig mit Strahlungsbestimmungen an Mischungen bekannter Konzentration. Die Methode dürfte versagen bei Anwesenheit anderer Spurenelemente, wenn sich mehrere Strahlungsarten überlagern. Theoretisch soll die Empfindlichkeit bei Anregung durch ein Cyclotron um das 10^5 -fache gesteigert werden können.

W. F. Berg, Berlin: Bildung des latenten Bildes.

Bei der kritischen Betrachtung der Theorien des latenten Bildes kommt Vortr. zu dem Ergebnis, daß bei der Belichtung einer lichtempfindlichen Platte Ag^+ - und Br^- -Ionen entstehen, die Br^- -Ionen wandern in die Gelatine ab, während die Ag^+ -Ionen an Verunreinigungen, wie z.B. Ag_2S , wegen des niedrigeren Potentials dieser Teile entladen werden. Sehr reine Silberhaloide sind nicht lichtempfindlich, also ist die Anwesenheit der Verunreinigungen notwendig zur Sensibilisierung; andererseits entsteht kein latentes Bild, wenn die Platte tief gekühlt und damit die Wanderung der Ag^+ -Ionen unterbunden wird. Erwärmst man die Platten nach der Belichtung und kühlt wieder ab, kann man die Bilder wieder entwickeln, ein Beweis, daß die Abwanderung und Entladung der Ag^+ -Ionen erfolgt ist.

Physikalische Gesellschaft.

Sitzung am 6. Oktober 1943 in Berlin.

Dr. H. Klumb, Berlin: Über Messung niedriger Gasdrücke.¹⁾

Die Untersuchung der für die Messung von Drücken unterhalb 10^{-8} Torr in der Hochvakuumtechnik verwendeten Druckmeßgeräte führen zur Konstruktion eines neuen, nach dem Radiometerprinzip arbeitenden Manometers, dessen Eigenschaften eingehend untersucht werden. Das neue Manometer gestattet Druckmessungen bis zu Drücken von 10^{-8} Torr und läßt grundsätzlich auch eine Verwendung nach niedrigeren Drücken zu. Seine Anzeigen sind unabhängig von der Gasart. Ein induktives Kompensationsverfahren gibt dem Gerät einen Meßbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 10^{-8} Torr. Die Skala ist linear. Eine kräftige magnetische Dämpfung setzt die Erschütterungsempfindlichkeit des als Torsionsfaden- und als Spannbandinstrument ausgeführten Gerätes auf ein praktisch erträgliches Maß herab. Da das Gerät nur geringe Metallmengen enthält und relativ niedrige Temperaturerhöhungen verwendet (100—200°) und seine Metallteile überdies aus korrosionsbeständigen Metallen hergestellt oder mit Schutzüberzügen versehen werden können, ist es auch zur Druckmessung in aggressiven oder leicht dissoziierenden Gasen und Dämpfen brauchbar.

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Feierliche Sitzung am 26. Februar 1944

zu Ehren von Prof. Dr. Adolf Windaus anlässlich seiner Entpflichtung von den Amtsgeschäften.

Die Sitzung wurde durch den Vorsitzenden, Prof. Dr. Gouba, feierlich eröffnet. Es sprachen der Rektor der Universität, Prof. Dr. Plischke, und der Dekan der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät, Prof. Dr. Correns. Prof. Dr. Pohl und Dr. Auhausen, Elberfeld, widmeten Prof. Windaus im Namen der

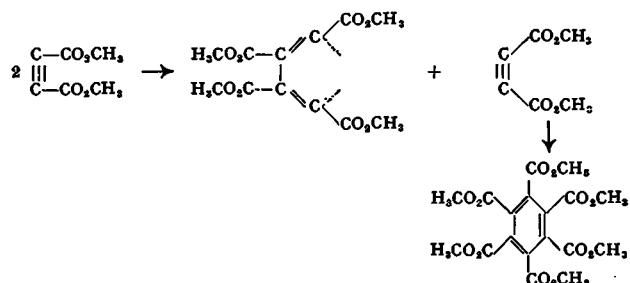
¹⁾ Vgl. dazu die demnächst in Chem. Tech. erscheinende Umschau-Notiz.

Kollegen und Schüler überaus herzliche Worte des Dankes und der Verehrung. Den Festvortrag hielt

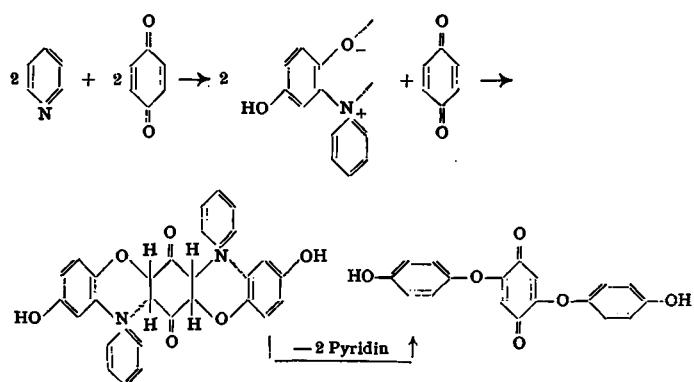
Prof. Dr. O. Diels, Kiel: Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Dien-Synthese.

Es ist noch eine offene Frage, ob der Vorgang der „Dien-Synthese“, für den schon seit langer Zeit vereinzelte Beispiele bekannt waren, dessen allgemeines Geltungsprinzip aber erst vor etwa 16–17 Jahren erkannt worden ist, freiwillig verläuft oder ob er durch kleine Mengen anderer Stoffe ausgelöst und befördert wird. Als erster Beitrag zur Lösung dieses Problems kann das Ergebnis von Beobachtungen gelten, die beim Studium der Einwirkung von Pyridinacetat auf den Verlauf von Dien- und anderen Synthesen gemacht wurden.

Die Feststellung, daß Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester bei Gegenwart von Pyridin und Eisessig in Mellithsäureester übergeht, ist so gedeutet worden, daß zunächst 2 Moleküle Acetylenester zu einer „ungesättigten Kette“ (von „Dien“-Charakter) zusammgetreten und daß sich dann eine 3. Molekül Acetylenester unter Dien-Synthese und Bildung von Mellithsäureester anlagert:

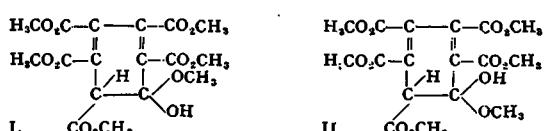


Auch bei der Einwirkung von Pyridinacetat auf Chinon spielt sich unter offensichtlicher Mitbeteiligung von Pyridin eine bemerkenswerte Synthese ab, die zu einem dreifach Polymeren des Chinons führt. Dabei reagiert zunächst 1 Mol. Pyridin mit 1 Mol. Chinon unter Bildung eines Betains, von dem dann 2 Moleküle mit einem 3. Mol. Chinon, unter Zwischenbildung eines Pyridin-haltigen Produktes, zum Tripolymeren des Chinons verankert werden:

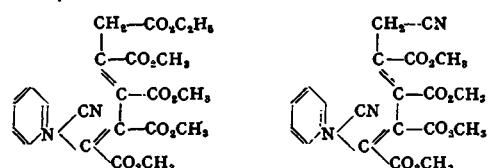


Es wurde dann versucht, die Annahme einer unter der Wirkung von Pyridinacetat auf Acetylenester sich bildenden „ungesättigten Kette“ (vgl. oben) durch weitere geeignete Synthesen zu beweisen. Dies gelang durch Einbeziehung von Malonestern, Cyanessigestern und von Malonitril in die Reaktion.

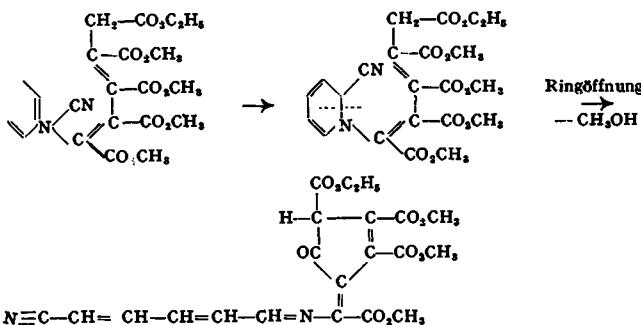
Die Malonester lagern sich dabei, wie bewiesen werden konnte, in ihrer Enol-Form — als „philodiene“ Komponenten — an die „ungesättigte Kette“ an, wobei beim Malonsäure-dimethylester zwei Addukte — zweifellos gebildet aus den beiden cis-trans-Formen des enolisierten Esters — entstehen:



Bei der Übertragung der Reaktion auf die Ester der Cyanessigsäure und auf Malonitril entstehen tief gelb gefärbte Addukte, die wegen der Neigung der genannten Cyan-haltigen Verbindungen zur Abgabe von Cyan-Ionen und der Neigung des Pyridins, solche Ionen aufzunehmen, Pyridin im Molekül enthalten, z. B.:

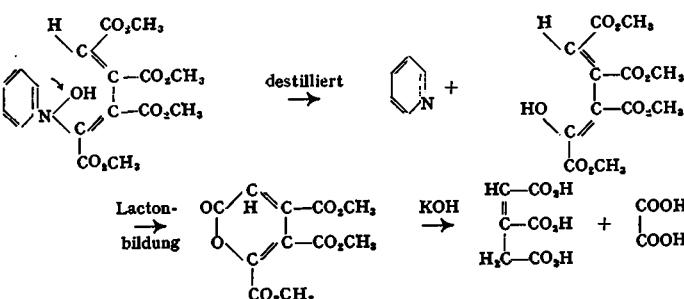


Diese gelben Addukte gehen — wobei analytisch nur der Austritt von 1 Mol. CH3OH festzustellen ist — sehr leicht in dunkelindigoblaue gefärbte, prachtvoll kristallisierte Stoffe über, bei deren Entstehung es sich — für den Fall des Cyanessigesters — wohl um folgende Vorgänge handelt:

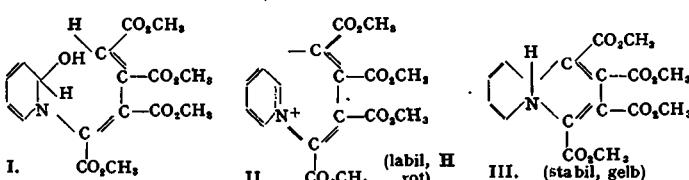


Diettblaue Farbe der Verbindungen findet durch die lange Folge „konjugierter Doppelbindungen“ und durch ihre den „Fulvenen“ nahestehende Struktur ihre Erklärung.

Beim weiteren systematischen Studium der Einwirkung von Pyridinacetat auf Acetylen-dicarbonsäureester wurde bei sehr vorsichtig geleiteten Reaktionsverlauf ein Addukt aus 1 Mol Pyridin + 2 Mol. Acetylenester + 1 Mol. H2O beobachtet. Seine Strukturformel, die ebenfalls von der Annahme der „ungesättigten Kette“ ausgehend aufgestellt wurde, konnte einwandfrei bewiesen werden, vor allem durch den glatt verlaufenden Abbau bei der Hochvakuumdestillation, wobei neben Pyridin ein Ester erhalten wurde, der beim weiteren Erhitzen in ein Lacton übergeht, das von Alkali leicht und quantitativ in Oxalsäure und Aconitsäure gespalten wird:



Durch dieses Ergebnis hat die früher als Arbeitshypothese aufgestellte Annahme der „ungesättigten Kette“ eine sichere experimentelle Grundlage erhalten. Man sollte meinen, daß das zuletzt genannte Addukt aus Pyridin, 2 Acetylenestern und 1 H2O sich in eine der früher in zahlreichen Untersuchungen beschriebenen „labilen“ und „stabilen“ Addukte aus Pyridin (und anderen heterocyclischen Basen) und Acetylenester überführen lassen und daß auch der umgekehrte Vorgang möglich sein müsse. Diese Erwartung hat sich trotz der nahen Beziehungen, in denen die drei Stoffe nach ihren Strukturformeln zu stehen scheinen:



bis jetzt nicht erfüllt, offenbar deswegen, weil bei dem Addukt I die Neigung zur Aufspaltung des unbeständigen Dihydropyridin-Ringes größer ist als die zur Abspaltung von Wasser und damit zum Übergang in II bzw. III.

Man wird nach dem Mitgeteilten damit rechnen dürfen, daß eine entsprechend abgestufte Anwendung der „Pyridinacetat-Methode“ zu einer erheblichen Erweiterung des Anwendungsbereichs der „Dien“, aber auch anderer organischer Synthesen führen wird.

Sitzung am 13. Mai 1944.

W. Böttger, Hannover: Arbeiten mit der Quecksilber-Kathode, Bestimmung von Quecksilber und anderen Kationen.

Vortr. berichtet über eine kritische Prüfung quantitativer analytischer Methoden, wie sie insbes. zur Einstellung und Prüfung (mit einer Genauigkeitsgrenze von $\pm 0,2\%$) von Standard-Lösungen benötigt werden. Folgende Punkte sind vor allem zu beachten: Die Verwendung sehr reiner Präparate, die Benutzung größerer Einwaagen, die Ausführung von Restbestimmungen bei Fällungsanalysen, die Benutzung von Wägebüretten bei volu-