

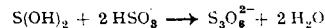
Versammlungsberichte

Göttinger Chemische Gesellschaft

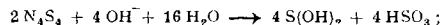
272. Sitzung am 21. Juli 1950

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Über Schwefelstickstoff-Verbindungen.

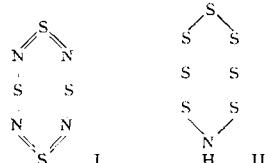
Einen wichtigen neuen Gesichtspunkt für die Strukturermittlung des N_4S_4 liefert der Befund, daß es bei der alkalischen Hydrolyse Tritionat liefert. Tritionat-Ionen müssen aus Sulfoxat und Sulfit entstanden sein nach:



welche ihrerseits aus dem N_4S_4 durch Hydrolyse gebildet werden:



Es ist also anzunehmen, daß in der N_4S_4 -Moleköl 2 S^{2+} und 2 S^{4+} vorhanden sind. Man kommt so zur Reaktionsformel I:



Das Röntgenspektrum der Verbindung zeigt, daß die Schwefelatome nicht zwei verschiedene Wertigkeitsstufen besitzen können. Struktur und Lage der K_{α} -Linie des Schwefels sprechen dafür, daß aller Schwefel als S^{3+} vorliegt. I wäre also eine mesomere Grenzform der wahren Strukturformel.

Bei der Darstellung des N_4S_4 aus Schwefel und Ammoniak als Nebenprodukt die Verbindung S_2NH . Besser wird sie aus S_2O_3 und Ammoniak dargestellt. Röntgenkristallaufnahmen und deren Auswertung mit der Fourier-Analyse sprechen eindeutig für eine ringförmige Struktur des S_2N_4 nach II. S_2NH ist also eine S_8 -Moleköl, in der ein Schwefelatom durch die Imino-Gruppe ersetzt ist. Das Spektrum des S_2NH ist gegenüber dem des S_8 ähnlich ins Kurzwellige verschoben, wie das bei dem Pyrrol gegenüber dem Thiophen der Fall ist.

Andere Schwefelstickstoff-Verbindungen liegen in den schon lauge bekannten aber noch nicht endgültig gedeuteten Verbindungen aus SO_2 und NH_3 vor. Es existieren: $SO_2 \cdot NH_3$, $SO_2 \cdot 2 NH_3$, $SO_2 \cdot 3 NH_3$. Aus $SO_2 \cdot NH_3$, einer unbeständigen salzartigen Verbindung, erhält man bei Hydrolyse mit Wasser u. a. HSO_3^- , SO_4^{2-} , Tritionat, N_4S_4 und Imidosulfinsäure. Es wurde auch eine rote krystallisierte Substanz der Formel N_2S_4 erhalten. Es konnte bei dieser Gelegenheit gezeigt werden, daß das vermeintliche Sulfid N_2S_5 nur eine Lösung von Schwefel in N_2S_4 ist.

G. KORTÜM, Tübingen: Thermodynamische, spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen über den Zustand von 3-Stoff-Systemen.

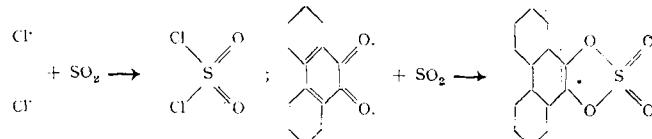
Flüssigkeiten besitzen meist eine „Struktur“, die durch die speziellen zwischenmolekularen Kräfte und die sterischen Eigenschaften der Moleküle bedingt ist. Bei Gemischen läßt sich darüber häufig mehr aussagen, als bei reinen Flüssigkeiten, weil man die Eigenschaften der Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch untersuchen kann. Daß Abweichungen vom idealen Verhalten bei binären Mischungen stets auf Verbindungsbildung oder Assoziation der Komponenten zurückzuführen seien, läßt sich zwar nicht allgemein aufrechterhalten, doch es scheint, daß eine stöchiometrische Verbindungsbildung häufiger eine wichtigere Rolle spielt, als man in neuerer Zeit angenommen hat.

Es wird an Löslichkeits- und Absorptionsmessungen des Jods in harten Gemischen von Cyclohexan und Methyl-butyl-Äther bzw. Cyclohexan-Dioxan gezeigt, daß in braunen Jod-Lösungen die Solvatation des Jods in der Bildung stöchiometrischer Verbindungen mit der Äther-Komponente besteht, die beim Dioxan auch in fester Phase isoliert werden kann, und deren Dissoziationsgleichgewicht das thermodynamische Verhalten solcher ternärer Gemische bestimmt. Wie die Löslichkeitskurven zeigen, überlagert sich der stöchiometrischen Solvatation des Jods durch Einlagerung von einer Moleköl Dioxan eine weitere lockere Solvatation, die nicht mehr stöchiometrisch verläuft.

Auch bei Salzlösungen ist nach energetischen Überlegungen die sog. primäre Solvatation der Ionen und im speziellen die primäre Hydratation als eine Art stöchiometrischer Verbindungsbildung aufzufassen. In Lösungsmittelgemischen, deren eine Komponente Wasser ist, wird Wasser bevorzugt angelagert; wie aus zahlreichen qualitativen Untersuchungen hervorgeht, tritt auswählende Solvatation auf. Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen von Lithiumpikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Lösungsmittels zeigten, daß die $\Delta V - \sqrt{C}$ -Geraden nach Onsager nicht die theoretisch zu erwartende, sondern eine merklich zu große Neigung besitzen. Offensichtlich bewegen die Ionen sich nicht in einem Medium der makroskopisch gemessenen Zähigkeit, sondern infolge der spezifischen Struktur des Lösungsmittels sind Korrekturen in der Onsager-Gleichung anzubringen. Aus den mittels der Überführungszahlen errechneten Beweglichkeiten und ihrer Abhängigkeit vom Molenbruch läßt sich auf den Radius solvatisierter Ionen und damit auf die Zusammensetzung ihrer primären Solvathülle schließen. Es zeigt sich, daß der Anteil des Wassers in der Solvathülle stets größer ist, als im gesamten Lösungsmittel. Im mittleren Mischungsbereich werden etwa doppelt so viel Wassermolekülen eingebaut als der statistischen Verteilung entsprechen würde.

G. O. SCHENK, Göttingen: Über die Photoreaktion von o-Chinonen mit SO_2 (Kurze Mitteilung).

Chinone gehen bei Belichtung in phototrope Biradikale über, die sich in ihrer Reaktionsweise den freien Halogen-Atomen anschließen müssten. Dies wurde durch die Einwirkung von SO_2 geprüft, welches nicht mit Halogenen, wohl aber mit Halogen-Atomen zu Sulfurylhalogeniden reagiert. Tatsächlich konnte eine ganz ähnliche Reaktion beobachtet werden:



Es entstehen in glatter und allgemeiner Reaktion die Sulfate der o-Dioxy-Verbindungen.
G. [VB 221]

Münchener Chemische Gesellschaft

am 6. Juli 1950

R. KLEMENT, München: Die Anwendung von Harzaustauschern für wissenschaftliche Untersuchungen.

Die als Ionenaustauscher vielseitig verwendbaren Kunstharze lassen sich hervorragend zur Lösung präparativer und analytischer Aufgaben anorganischer als auch organischer Natur verwenden. U. a. wurden erwähnt die Trennungen der seltenen Erdmetalle auf Austauschersäulen durch Komplexbildung mit Citronensäure¹⁾, analytische Arbeiten von ... zur Bestimmung von Kationen und die präparative Darstellung ... suren³⁾.

Mit Hilfe eines Kationenaustauschers ist die bisher noch nicht befriedigend gestaltete Abtrennung des Molybdäns in der qualitativen Analyse schließlich einfach möglich. Hierzu wird die Komplexbildung des Molybdäns mit Citronensäure verwendet. Es kann eine saure Säule benutzt werden, ohne daß auf dieser Molybdänsäure ausfällt⁴⁾. Beim Durchgang einer sauren, Molybdat und Citronensäure enthaltenden Analysenlösung durch eine Säule mit Wofatit F verläßt das Molybdän die Säule als Anionenkomplex zusammen mit den übrigen Anionen und u. U. einigen wenigen anderen Metallionenkomplexen (Sb, Bi, Ti), während sämtliche Kationen von dem Austauscher gebunden und nach dem Auswaschen mit Wasser durch Behandlung mit 5 n HCl eluiert werden. Für die Trennung und den Nachweis der Ionen im citronensauren Durchlauf ist ein einfaches Verfahren ausgearbeitet worden. Das neue, gemeinsam mit B. Sansoni ausgearbeitete Verfahren, erlaubt auch die Trennung des Molybdäns von Vanadium, indem dieses in das Vanadyl-Kation übergeführt wird. Hierüber sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Die qualitative Trennung des Molybdäns von Kationen ist bereits im Praktikum mit bestem Erfolg erprobt worden. Versuche über quantitative Trennungen des Molybdäns von Schwermetallkationen sind im Gange. Ausführliche Mitteilung erfolgt später in der Z. analyt. Chem.

K. [VB 220]

Deutscher Apothekertag Berlin

vom 11.-15. Juli 1950

An dieser Veranstaltung nahmen etwa 300 Apotheker aus den Westzonen und fast ebensoviel aus der Ostzone bzw. dem Ostsektor Berlins teil. Der Reiseschwierigkeiten halber war die Teilnehmerzahl der Kollegen aus den Westzonen verhältnismäßig klein. Einer der wesentlichen Beschlüsse des Apothekertages war die einstimmige Annahme des Vorschlags einer Apothekenreform für das Bundesgebiet, nach welcher eine Verteilung der Apotheken nach gewissen örtlichen Erfordernissen vorgesehen ist. Ferner wurde die Gründung eines Allgemeinen Deutschen Apotheker-Vereins diskutiert. Wenn es auch noch nicht dazu kam, so haben sich doch bereits sämtliche Gruppen zu einer Arbeitsgemeinschaft der Berufsvertretungen Deutscher Apotheker zusammengeschlossen.

Auf der Tagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft wurde der bisherige Vorstand bestätigt sowie der Anschluß der Landesgruppe Berlin. Auch wurde die Neu-Ausgabe des Deutschen Arzneibuches besprochen.

Allgemeiner interessieren wird noch, daß Besprechungen im Gange sind, auf dem Gebiete der pharmazeutischen Zeitschriftenliteratur zu Einigungen und Zusammenschlüssen zu kommen.

E. LINDNER, Frankfurt/M.: Die Pharmakologie der Antihistaminica.

Nach einem geschichtlichen Überblick wurde der Histamin-Antagonismus am Avil⁵⁾ erläutert. Avil schützt Meerschweinchen gegen die einen Bronchospasmus erzeugende Wirkung eines Histamin-Nebels der Konz. 1:1000 mit einer Dosis von 0,5 mg/kg s. c. (ber. auf Base). 1 mg/kg Avil s. c. macht die 20fache Dosis der ohne Vorbehandlung mit dem

¹⁾ G. E. Boyd, F. H. Spedding, E. R. Tompkins u. a., J. Amer. Chem. Soc. 69, 2769ff. [1947].

²⁾ Z. analyt. Chem. 116, 328 [1939]; Svensk kem. Tidskr. 51, 195 [1939] u. folgende Jahrgänge.

³⁾ R. Klement, Z. anorg. Chem. 260, 267 [1949]; Angew. Chem. 61, 449 [1949].

⁴⁾ S. G. Runberg u. O. Samuelson, Svensk kem. Tidskr. 57, 250 [1945]. Die Verff. verwenden neutrale Alkalimolybdat-Lösungen und NH_4 -Wofatit.

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 346 [1950].