

GDCh-Hauptversammlung 1957

2. bis 9. Oktober in Berlin

Plenarvorträge

am 3. Oktober 1957

B. HELFERICH, Bonn: *Entwicklung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker.*

Vor 90 Jahren wurde in Berlin die Deutsche Chemische Gesellschaft gegründet, vor 70 Jahren (in Frankfurt/M.) der Verein Deutscher Chemiker.

Die fünfziger und sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts waren für die Entwicklung der wissenschaftlichen und der industriellen Chemie auch in Deutschland ungewöhnlich erfolgreich. Unter Führung von A. W. von Hoffmann (der seit 1865 den Berliner Lehrstuhl für Chemie inne hatte) und anderer hervorragender Chemiker entwickelte sich die Deutsche Chemische Gesellschaft zu einer der führenden chemischen Gesellschaften der Welt, ihre Zeitschrift, die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, zu einer der wichtigsten chemischen Zeitschriften.

Die regelmäßigen Sitzungen der Gesellschaft in Berlin wurden vorwiegend von den dort ansässigen Chemikern besucht. Seit 1900 besaß die Deutsche Chemische Gesellschaft, dank großzügiger Spenden vor allem der deutschen chemischen Industrie, im Hoffmann-Haus in Berlin ihr eigenes Heim, in dem neben einem schönen großen Hörsaal die reichhaltige chemische Bibliothek untergebracht war, ebenso in dem Haus selbst oder in seiner unmittelbaren Nähe die Redaktionen der „Berichte“ und der im Lauf der Zeit angegliederten weiteren literarischen Unternehmungen: „Chemisches Zentralblatt“, „Beilstein“ und „Gmelin“.

Wenn auch die Deutsche Chemische Gesellschaft in ihrer Bedeutung weit über die Grenzen Berlins und über die Grenzen Deutschlands ausstrahlte, so war sie doch nicht in der Lage, alle Chemiker Deutschlands, vor allem die in der Industrie tätigen, zu erfassen. Als wertvolle Ergänzung wurde 1887 der Verein Deutscher Chemiker gegründet. Er erstreckte sich im Laufe der Zeit in zahlreichen Bezirksvereinen über ganz Deutschland. In Vortrags-sitzungen dieser Bezirksvereine, die sich in erster Linie an die technisch interessierten Chemiker richteten, in alljährlich stattfindenden Hauptversammlungen, in seinen literarischen Unternehmungen, vor allem der „Zeitschrift für Angewandte Chemie“, trug der Verein entscheidend für den Zusammenschluß der Chemiker Deutschlands bei. Er übernahm zugleich Rechtsberatung und Stellenvermittlung seiner Mitglieder, und er konnte, durch Gründung einer Hilfskasse, in Not geratene Mitglieder oder deren Angehörige unterstützen.

Das Jahr 1945 brachte auch die beiden großen chemischen Organisationen Deutschlands fast zum Erliegen. Aber die Idee des Zusammenschlusses der Chemiker, die wissenschaftlich und persönlich erfolgreiche Tätigkeit der beiden Gesellschaften war so wirksam, daß schon nach kurzer Zeit eine Wiederaufnahme der Arbeiten gelang. Schon 1946 wurde unter der Führung von Chemikern der Industrie und der Wissenschaft die „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ gegründet mit dem Ziel, die Tradition beider früheren Gesellschaften in sich zu vereinigen und ihre Arbeiten fortzuführen.

F. RICHTER, Frankfurt/M.: *Beilsteins Handbuch – 75 Jahre organisch-chemische Dokumentation¹⁾.*

F. A. PANETH, Mainz: *Über einen kürzlich in Deutschland gefundenen Stein. – Ein Beitrag zur Meteoritenkunde²⁾.*

Die wissenschaftliche Erforschung der Meteorite begann erst um 1800, nachdem der deutsche Physiker Chladni den Beweis erbracht hatte, daß tatsächlich Steine und Eisen vom Himmel fallen. Damals führten viele der besten Chemiker Analysen von Meteoriten aus in der Hoffnung, irgendein auf der Erde nicht vorkommendes chemisches Element darin zu finden; die Ergebnisse waren enttäuschend, man konnte nur bereits bekannte Elemente feststellen, allerdings in anderen Mengenverhältnissen als in irdischen Gesteinen. Eine neue Phase der chemischen Meteoritforschung begann aber nach Entwicklung der radioaktiven Methoden zur geologischen Altersbestimmung; bei Meteoriten sind diese Methoden noch wesentlich als bei irdischen Gesteinen, weil die anderen Studien, die zur Datierung irdischer Gesteine dienen können, wie Untersuchung der Lagerung und der Fossilien, auf Me-

eteorite nicht anwendbar sind. Fast alle auf den Zerfall primärer Radioelemente gestützten Methoden der Altersbestimmung sind bereits auf Meteorite angewendet worden; so die Uran-Blei, Uran-Helium, Kalium-Argon und Rubidium-Strontium-Methode.

Bei Meteoriten findet auch noch eine andere Art der Elementumwandlung statt, nämlich die durch kosmische Strahlung hervorgerufenen Atomzertrümmerungen. Diese geben Aufschluß nicht über die Zeit, die seit der Erstarrung des Meteoritenmaterials verfloßen ist, sondern über die Dauer der kosmischen Bestrahlung; da letztere erst einsetzen konnte, nachdem der Himmelskörper, in dem der Meteorit erstarrt ist, in Bruchstücke zerschlagen war, kann man dadurch Aufschlüsse erhalten, über den Zeitpunkt dieser astronomischen Katastrophe, wie vor kurzem F. Begemann, J. Geiss und D. C. Hess an einem in Amerika gefallenen Meteoriten gezeigt haben.

Solche Untersuchungen können nur an frisch gefallenem Meteoriten ausgeführt werden, bei denen die zu messenden Radioaktivitäten noch nicht abgeklungen sind. Es wurde darum vom Max-Planck-Institut für Chemie als besonderer Glücksfall betrachtet, als bekannt wurde, daß am 11. August 1956 ein Steinmeteorit in Breitscheid im Dillkreis gefallen ist, und es mit einigen Schwierigkeiten gelang, fast das gesamte Material für das Institut zu erwerben. Die petrographische Untersuchung des Steines durch Prof. Hans Hentschel vom Hessischen Landesamt für Bodenforschung in Wiesbaden sowie die chemische Untersuchung durch Dr. Else Vilesek im Max-Planck-Institut für Chemie zeigte, daß der Breitscheid-Meteorit ein typischer „Chondrit“ ist. In Zusammenarbeit mit Dr. K. I. Mayne vom Clarendon Laboratory in Oxford wurde festgestellt, daß die Isotopenzusammensetzung der darin enthaltenen Edelgase Helium und Neon ganz verschieden ist von der Zusammensetzung, die diese Gase in der Erdatmosphäre zeigen, daß sie also durch Einwirkung der kosmischen Strahlung entstanden sind. Auch eine Bestimmung des Urans konnte mittels einer neuartigen, von Dr. K. Ebert und Dr. H. Wänke ausgearbeiteten Methode – Spaltung durch Neutronen und Messung des entstandenen Xenons – ausgeführt werden. Die erhaltenen Daten erlauben bereits eine ungefähre Bestimmung des geologischen Alters des Breitscheid-Meteoriten, welches sich zumindest auf 3000 Millionen Jahre berechnet. Eine sichere Festlegung der Bestrahlungsdauer wird erst nach weiteren radiochemischen Untersuchungen möglich sein. Die bisher erhaltenen Ergebnisse stehen mit der Annahme in Einklang, daß der Himmelskörper, aus dem der Breitscheid-Meteorit stammt, erst lange nach seiner Erstarrung in die Bruchstücke zertrümmert wurde, die als Meteorite um die Sonne kreisten.

am 4. Oktober 1957

J. H. de BOER, Geleen (Holland): *Mikroporöse Salz- und Oxydsysteme.*

Salzschichten, die durch Sublimierung im Hochvakuum hergestellt sind, haben eine ausgesprochene orientierte Laminarstruktur. Viele Methoden zur Oberflächenbestimmung dieser Salzfilme wurden 1930–1940 vom Vortr. und seinen Mitarbeitern gefunden, von denen besonders die mittels chemischer Einwirkung von Alizarin oder von Wasser hervorgehoben seien. Bei Erhitzung zeigen die Schichten Sinterungserscheinungen, wobei die für Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche stark verringert wird. Gesinterte CaF_2 -Schichten werden durch Cäsium-Adsorption entsintert.

Mikroporöse Aluminiumoxyd-Systeme werden durch Entwässerung von Aluminiumhydroxyden oder Oxydhydroxyden hergestellt. Die Kapillarsysteme werden in Bezug auf die kristallographischen Richtungen der Spaltflächen von den ursprünglichen Gittern orientiert. Beim Entwässern von Aluminiumhydroxyden entsteht Böhmit neben weiter entwässerten Produkten. Dieses Verhalten ist einer inneren hydrothermalen Umwandlung zuzuschreiben.

Beim Sintern von Aluminiumoxyd-Systemen erweitern sich die Kapillaren und die mittels Stickstoff oder Laurinsäure bestimmten Oberflächen werden einander gleich. Bei der Adsorption von Laurinsäure an Aluminiumoxyden, die adsorbiertes Wasser enthalten, verdrängt die Laurinsäure alles Wasser bis auf zwei Schichten, die unter sich noch verschieden stark gebunden sind.

Beim Sintern von Silicagel nimmt die Oberflächengröße zwar ab, es findet aber keine Erweiterung der Kapillare statt. Die OH-

¹⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

Gruppen der Silanol-Oberfläche reagieren zusammen unter Bildung von Wassermolekeln. Die Reaktion von OH-Gruppen nebeneinander liegender Oberflächen bewirkt dabei eine Sinterung und Oberflächenverringering, während die Reaktion zwischen OH-Gruppen, die nebeneinander an dieselbe Oberfläche gebunden sind zu der Bildung hydrophober Stellen führt. Diese Hydrophobie kann durch Rehydratisierung mit flüssigem Wasser wieder rückgängig gemacht werden. Die OH-Gruppenbelegung ist bei jungflächigen Silicaproben größer als bei gealterten Präparaten.

A. RIECHE, Berlin-Adlershof: *Über Peroxyde der Äther und der Carbonyl-Verbindungen*²⁾.

W. JOST, Göttingen: *Schnelle Gasreaktionen in Flammen und Deonationen*.

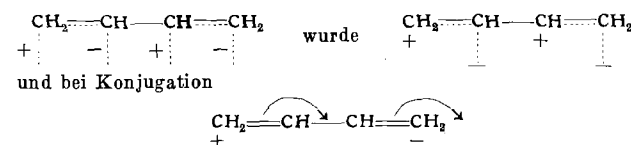
am 5. Oktober 1957

SIR R. ROBINSON, London: *The Development of Electronic Theories in Organic Chemistry*.

In der Entwicklung der Elektronentheorien über die Struktur und Reaktionsweisen von Kohlenstoff-Verbindungen sind folgende Stadien zu unterscheiden:

1. die Ausarbeitung der Theorie der Partialvalenzen und der polar dissoziierten Komplexe, einschließlich dem Aufbrechen von Partialbindungen. Die Partialvalenzen unterscheiden sich von denjenigen, die Thiele vorgeschlagen hatte, insofern, als sie durch Aufteilung normaler Bindungen abgeleitet wurden.

2. Die Erkenntnis der Natur der δ^+ -Partialvalenz führte zur einfachen Übersetzung der Symbole in die Ausdrucksweise der Elektronentheorie der Bindung. Z. B.:



3. Man klassifiziert die Reaktionsteilnehmer als anionoid oder kationoid (später gleichbedeutend mit nucleophil und elektrophil).

4. Die Anwendung des Prinzips der Konjugation von Elektronenverschiebungen und die Erkenntnis, daß Feldeffekte bei einer Vielzahl von Strukturproblemen und Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen.

5. Kompliziertere Fälle von Feldeffekten hinsichtlich ihres Einflusses auf konjugierte Systeme.

Es wurde vorgeschlagen, die Reaktionstypen aufzuteilen in a) solche mit nicht-antiligen Elektronen b) solche mit Elektronen-Mangelzuständen.

Beide Typen sind in Radikalen gleichzeitig verwirklicht. Der Mechanismus der ganzen oder teilweisen Verschiebung von freien Radikalstellen wurde am Nitrobenzol und Pyridin-N-oxyl gezeigt. Das Verhältnis dieser Vorstellungen gegenüber den älteren Theorien der Benzidin-Umlagerung und ähnlichen Reaktionen wurde diskutiert.

O. WARBURG, Berlin-Dahlem: *Photosynthese*³⁾.

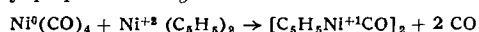
B. RAECKE, Düsseldorf: *Synthese von Di- und Tricarbon-säuren aromatischer Ringsysteme durch Verschiebung von Carboxyl-Gruppen*⁴⁾.

am 7. Oktober 1957

E. O. FISCHER, München: *Entwicklung und Probleme der Chemie der Aromaten-metall-komplexe*⁵⁾.

Einleitend wurde im Rahmen neuerer eigener Ergebnisse beim Ausbau des Systems der reinen Metall-cyclopentadienyle u. a. über praktisch farbloses, diamagnetisches, leicht flüchtiges $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Fp 230 °C) und weißes, unter teilweiser Zersetzung sublimierbares $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ berichtet. Für $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wird zentrische Bindung der Ringe, welche jedoch nicht mehr parallel einander gegenüberstehen, angenommen.

Bei den Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonylen konnte durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol unter N_2 in einer Synproportionierungsreaktion im Sinne von



²⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

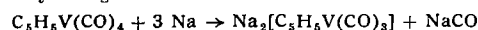
³⁾ Vgl. den gleichlautenden Aufsatz in dieser Ztschr. 69, 627 [1957].

⁴⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

⁵⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

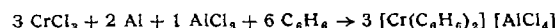
rotes, sublimierbares, diamagnetisches, dimeres $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ als weiterer, sich dem Bildungsgesetz der Reihe einordnender Komplex erhalten werden. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur, reduktiven Spaltungsversuchen mit Na-Hg in CH_3OH wie auch bei höheren Sublimationstemperaturen entsteht daraus sehr beständiges, dunkelgrünes, paramagnetisches $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}(\text{CO})_2$ (1,79 B. M.).

Im Gang von Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von monomeren Cyclopentadienyl-metall-carbonylen gelang es im Ammono-System gemäß



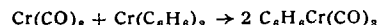
und nachfolgende Fällung mit KJ gelbes, diamagnetisches $\text{K}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$ mit V^{-1} darzustellen. Schon länger bekanntes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ließ sich bei 90 °C unter 250 atm CO Anfangsdruck zu hellgelblichem, diamagnetischem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}(\text{CO})_2$ umsetzen, welches weder saure noch basische Eigenschaften aufweist.

Bei den Sechsring-Aromatenkomplexen fand sich für die $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese im System $\text{CrHal}_3/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ Cl als günstigstes Halogen. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 140 °C, Al soll nur in ganz schwachem Überschuß vorliegen. Die Ausbeute steigt unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung



bei einem 7–8fachen AlCl_3 -Überschuß auf 97–98 %. Setzt man in Spuren Mesitylen als Schrittmacher zu, so verläuft die Umsetzung bereits in siedendem Benzol am Rückfluß quantitativ. Ersteres wird als primärer, bevorzugter Komplexbildner vom überschüssigen C_6H_6 über AlCl_3 in einer Gleichgewichtsreaktion sekundär wieder verdrängt. Die Benzol-Ringe im $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gehen nach IR-Untersuchungen von W. Lüttke (Freiburg) in eine Dreier-symmetrie mit wahrscheinlich gewelltem Ring über. Die magnetischen Eigenschaften der bisher insgesamt erhaltenen Sechsring-aromatenkomplexe des $\text{Cr}^{0,+1}$, $\text{Mo}^{0,+1}$, $\text{W}^{0,+1}$, $\text{V}^{0,+1}$, Re^{+1} , Fe^{+2} , Ru^{+2} , Os^{+2} , Rh^{+3} zeigen, daß das Prinzip der Erreichung oder Annäherung an eine Edelgaskonfiguration durch Einbeziehung der gesamten π -Elektronen in die Übergangsmetalle eine wichtige Rolle spielt.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Benzol ließ sich gemäß



ein erstes gemischtes Sechsringaromaten-metall-carbonyl im gelben, sublimierbaren, diamagnetischen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhalten.

L. SZILARD, Chicago: *Über die chemischen Grundlagen der Vererbung*.

Vortr. berichtet über die Züchtung von Mutanten, beispielsweise Tryptophan-Mangelmutanten im Chemostaten. Durch Zufuhr des Tryptophans läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend regeln, und man kann die Generationszeit etwa auf das zehnfache verlängern. Die Mutationsgeschwindigkeit ist mit Hilfe dieser Methodik recht genau meßbar, und dies wiederum eröffnet Möglichkeiten, zu untersuchen, wie sich die Mutationsgeschwindigkeit unter dem Einfluß von Chemikalien verändert. Man kann zeigen, daß beispielsweise Zusatz von Caffein die Zahl der Mutation auf das 15fache erhöht, während andererseits Anti-Mutagen (Adenosin, Guanisin) mutationsverhindernd wirken. Derartige Untersuchungen werden vielleicht dazu beitragen können, zu klären, auf welche Weise sich ein Gen reproduziert.

Vortr. berichtete sodann über die sog. Enzym-Induktion, also die Möglichkeit die Bildung von Enzymen mehr oder weniger willkürlich zu ändern. Eine vom Vortr. mitgeteilte Hypothese bringt diese Erscheinung in Zusammenhang mit dem Mechanismus der Bildung von Antikörpern.

R. CRIEGEE, Karlsruhe: *Neuere Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat*⁶⁾.

Diskussionsvorträge Anorganische Chemie

am 3. Oktober 1957

V. GUTMANN, Wien: *Aus der Chemie nichtwässriger Lösungen*⁷⁾.

Bekanntlich können in Lösungen verschiedener wasserfreier Chloride und Oxychloride zahlreiche Ionenreaktionen auf Chloridionen-Übergänge zurückgeführt werden. Dementsprechend läßt sich für die Lösungen $\text{pCl} = -\log a_{\text{Cl}^-}$ definieren, dessen Messung auf potentiometrischem Wege möglich ist, wie auf Grund von Präzisionsmessungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid ge-

⁶⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

⁷⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.