

Referatenteil.

Sitzungsberichte.

Naturwissenschaftliche Abteilung des Vereins der Universitätsfreunde in Szeged.

Sitzung am 9. März 1942.

Á. v. Kiss: Zur experimentellen Kontrolle der Brönsted-schen Reaktionsgeschwindigkeits-Theorie.

Eingangs weist der Vortragende auf die Schwierigkeiten, hin, die einer experimentellen Kontrolle der *Brönsted*schen Reaktionsgeschwindigkeits-Theorie im Wege stehen. Die ersten diesbezüglichen Untersuchungen wurden in mehreren Richtungen eben im hiesigen Universitätsinstitut für allgemeine und anorganische Chemie durchgeführt. An Hand eines reichen, seit Jahren gesammelten Versuchsmaterials bespricht der Vortragende die spezifische Kathionen- und Anionen-Wirkung, das anomale Verhalten der mehrwertigen Ionen, weiterhin die bei der Reaktion der Acetylglykolsäure bzw. α -Acetoxy-propionsäure und Hydroxyl-Ionen gefundene, ganz anomale Salzwirkung. Die letztgenannte Erscheinung ist einerseits auf die Komplex-Bildung, andererseits auf die orientierten Zusammenstöße zurückzuführen.

E. J. Kocsis: Untersuchung der Rotweine im ultravioletten Licht.

Es wird eine kapillaranalytische Methode besprochen, die zum Nachweis der Färbung der Weine mit Cochenille, Hollunder, Malvenblüten und Öthellowein geeignet ist. Die angeführten Farbstoffe sind durch ihre charakteristischen Luminiszenzfarben, die sie im ultravioletten Licht zeigen, noch in sehr geringen Mengen nachweisbar, sogar auch dann, wenn sie mit den nativen Farbstoffen der Weine vermischt sind, da sie auch in diesen Fällen — zwar in anderen Farben — charakteristisch lumineszieren. Die Methode ist zur Entscheidung der natürlichen oder künstlichen Färbung der Weine sehr geeignet.

Sitzung am 16. März 1942.

E. Major: Über die Lichtabsorption von Nickelsalzen.

Siehe die Mitteilung von *E. Major* in dieser Zeitschrift
(*J*, (1942) 17—34).

G. Nyiri: Über die Lichtabsorption von Uranylsalzen.

Siehe die Mitteilung von *G. Nyiri* in dieser Zeitschrift
(*J*, (1942) 35—51).

G. Auer: Über die Lichtabsorption der Cobalti-rhodanato-Komplexe.

Siehe die Mitteilung von *G. Auer* in dieser Zeitschrift *1*,
(1942) 1—16).

Sitzung am 23. März 1942.

I. Novák: Beiträge zur Zusammensetzung des Mutterkornfettöles.

Dem Vortragenden gelang es aus Mutterkorn mit Petro-laether ein 34-proz. Fettöl herauszugewinnen. Das Öl, dessen physikalische und chemische Konstanten bestimmt wurden, ist nicht-trocknend, zeigt eine niedrige Säurezahl, die sich kaum vergrößert (also kein Ranzigwerden eintritt), wenn das Öl unter entsprechenden Bedingungen aufbewahrt wird. Farbenreaktionen und die im ultravioletten Lichte beobachteten Lumineszenzfarben liessen auf die Anwesenheit von Cholesterin, Ergosterin und Vitamin-D schliessen. Durch Zusammenschmelzen des Öles mit festem Fett, Cera, Cetaceum oder Paraffin wurden Substanzen gewonnen, die zur Aufnahme von 100% Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten fähig sind. Da gegenwärtig ein grosser Mangel an Cholesterinfetten besteht, beabsichtigt der Vortragende das mit festem Fett verhärtete Mutterkornfettöl zur Bereitung verschiedener Emulsionssalben heranzuziehen.

Sitzung am 26. Oktober 1942.

Á. v. Kiss: Ermittlung mesomerer Strukturen mit Hilfe der Lichtabsorption.

Siehe die Mitteilung von *Á. v. Kiss* in dieser Zeitschrift
(*J*, (1942) 155—176).

Dissertationen.

G. Zádor: Fajans-sche Titrierungen im ultravioletten Licht. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch).

Es wurde zuerst von *H. R. Fleck*, *R. F. G. Holness* und *A. H. Ward* (Analyst 60 (1935), 2218) versucht, die Adsorptions-Massanalyse im ultravioletten Licht durchzuführen. Während diese Forscher nur vereinzelt befriedigende Resultate erhielten, berichtete *H. Goto* (Chem. C. 1940 II. 1330) über die vorzügliche Brauchbarkeit einer solchen Methode im Falle der Titrierung von Kaliumchlorid mittels Silbernitrat. — Verfasser konnte an einer Reihe von Beispielen zeigen, dass die Methode allgemein sehr brauchbar ist, wenn man die Indikatoren entsprechend wählt. Ihre Anwendung ist vornehmlich dann am Platze, wenn es sich um die Titrierung farbiger Lösungen handelt und ist in diesem Falle selbstredend nur dann anwendbar, wenn farbige Stoffe (z. B. Ionen) die Eigenschaft des Indikators nicht beeinträchtigen. — Es wurde die Adsorptions-Massanalyse im ultravioletten Licht folgender Ionen ausgearbeitet: Blei, Silber, Pyroborat, Oxalat, Phosphat, Chlorid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Ferrocyanid, Carbonat, Chromat, Vanadat und Tartarat. In Gegenwart farbiger Ionen liessen sich auf diese Weise folgende Ionen bestimmen: Silber, Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid. Nebeneinander konnten Chlorid-Jodid und Bromid-Jodid bestimmt werden; zur Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander konnte kein geeigneter Indikator gefunden werden. — Es ist zu bemerken, dass die Bestimmung der Carbonat-, Chromat-, Vanadat- und Tartarat-Ionen bisher auch nach der ursprünglichen adsorptions-massanalytischen Methode (Tageslicht) nicht bekannt war. — Als Indikatoren bewährten sich folgende Farbstoffe: Fluorescein-Natrium, Eosin „blaulich“, Erythrosin, Phloxin BBN und Morin (sämtliche Erzeugnisse der Firma E. Merck), weiterhin die bei der Fluoreszenz-Massanalyse bisher nicht angewandten Farbstoffe Rhodamin 6G (Casella, Frankfurt), Thioflavin S (Casella, Frankfurt), Tripaflavin (Bayer, Leverkusen) und Primulin (Merck). — Sämtliche Analysen wurden mit 0.1-n Lösungen ausgeführt.

F. J. Kallos: Hydrolytische Fällungs-Massanalyse im ultravioletten Licht. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch).

Es wurde die hydrolytische fällungs-massanalytische Methode von *K. Jellinek* und *J. Czerwinski* (*Z. anorg. allg. Chem.* 130 (1923)), 253) im ultravioletten Licht auszuführen versucht. An Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials wurde festgestellt, dass die Anwendungsmöglichkeit der Methode durch diese Vereinigung mit der Fluoreszenz-Massanalyse erheblich erweitert werden konnte, z. B. schon dadurch, dass farbige Lösungen, die bei Tageslicht nicht titriert werden könnten, im ultravioletten Licht der massanalytischen Bestimmung zugänglich waren. Als weiterer Vorteil ist der Umstand zu verzeichnen, dass die Bestimmungen — mit Ausnahme eines einzigen Falles — bei Raumtemperatur (also nicht in siedender Lösung) durchgeführt werden konnten. — Nach dieser Methode wurde die Bestimmung folgender Ionen ausgearbeitet: Blei, Silber, Mercurio, Mercuri, Cadmium, Ferri, Zink, Aluminium, Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid, Rhodanid, Ferrocyanid, Carbonat, Borat, Phosphat, Oxalat und Hydroxyl. — Als Indikatoren wurden angewandt: Umbelliferon, β -Methyl-umbelliferon, Umbelliferonessigsäures Natrium, Chinin und Morin. — Sämtliche Analysen wurden mit 0.1-n Lösungen ausgeführt.

E. Major: Über die Lichtabsorption von Nickelsalzen. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch; deutscher Auszug).

Siehe die Mitteilung von *E. Major* in dieser Zeitschrift (1 (1942), 17—34).

G. Nyiri: Über die Lichtabsorption von Uranylsalzen. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch; deutscher Auszug).

Siehe die Mitteilung von *G. Nyiri* in dieser Zeitschrift (1 (1942), 35—51).

G. Auer: Über die Lichtabsorption der Cobalti-rhodanato-Komplexe. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch; deutscher Auszug).

Siehe die Mitteilung von *G. Auer* in dieser Zeitschrift (1 (1942), 1—16).

L. Mészáros jun.: Über die Reaktion des Isosafrols mit Maleinsäureanhydrid. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch).

Verfasser versuchte die Diensynthese auf Isosafrol zu übertragen und konnte beobachten, dass die ohne Lösungsmittel vermischten Komponenten schon bei Raumtemperatur zu reagieren vermochten. Um eine vollständige Umsetzung zu bewirken, wurde das Reaktionsgemisch einerseits am Wasserbad erwärmt, andererseits im offenen Gefäss allmählich bis auf 280° erhitzt; die Umsetzung wurde auch in siedendem Xylol und Toluol durchgeführt. In sämtlichen Fällen wurden erhebliche Mengen eines in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Mischpolymerisates gewonnen, das — nach entsprechender Reinigung — die Komponenten im aequimolekularen Mengenverhältnis enthielt. Wurde ein Rohrprodukt des Mischpolymerisates, das nach dem Verkneten der abgekühlten, zähen Reaktionsmasse mit abs. Aether zur Ausscheidung gebracht werden konnte, mit verdünnter Natronlauge andauernd gekocht, so schied sich aus dem Filtrat nach dem Ansäuern eine krystalline Substanz aus, die als 3-Methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) erkannt wurde. — (Spätere Untersuchungen von *V. Bruckner* — siehe unten — erbrachten den Beweis, dass dieses Rohprodukt des Hochpolymerisats erhebliche Mengen des Anhydrids dieser Säure beigemischt enthielt). — Durch Umsetzung mit siedendem Anilin konnte aus dem genannten Rohprodukt das Phenyliamid dieser Dicarbonsäure herausgewonnen werden. — Aus dem bei erhöhter Temperatur gewonnenen, weitgehend verharzten Reaktionsprodukt liess sich 3-Methyl-6.7-methylenedioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid abtrennen. Verfasser konnte beweisen, dass dieses Produkt auch bei mässiger Reaktionstemperatur stets entsteht. Zur Kennzeichnung dieses Produktes wurden einige seiner Derivate dargestellt. — Verfasser zieht den Schluss, dass Isosafrol mit Maleinsäureanhydrid eine Reaktion eingeht, die prinzipiell einer substituierenden 1.4-Addition entspricht, dass also eine aromatische Doppelbindung bei der

Diensynthese die eine olefinische Doppelbindung eines konjugierten Diens in gewissen Fällen zu ersetzen vermag. — (Vgl. *V. Bruckner*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75 (1942), 2034).

M. Gábor: Über die Reaktion des Maleinsäureanhydrids mit Anethol und Methyl-iso Eugenol. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch).

Verfasser versuchte die Diensynthese auf Anethol und Methyl-iso Eugenol zu übertragen und konnte Beobachtungen machen, die mit den Befunden von *L. Mészáros* (siehe oben) gut vereinbar waren, doch gelang es ihm nicht die entsprechenden Tetralin-Derivate in analysenreinen Zustand zu bringen. — Die Konstitution der bei höherer Reaktionstemperatur gewonnenen Naphthalin-Derivate wurde auf spektroskopischem Wege bewiesen. Als Vergleichsverbindung diente 6.7-Dimethoxynaphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, das auf einem von *L. F. Fieser* und *E. B. Herschberg* (Journ. Americ. Chem. Soc. 58 (1936), 2314) vorgezeichnetem Weg — aus Veratrol und Bernsteinsäureanhydrid ausgehend — dargestellt wurde. — Aus dem Reaktionsgemisch Anethol + Maleinsäureanhydrid konnte auch Dianethol vom Schmp. 132° herausgewonnen werden. Es wird auch die Frage diskutiert, ob die Dimerisation propenylhaltiger Phenoläther als eine Diensynthese betrachtet werden könnte. — (Die Untersuchungen wurden seit dem Erscheinen dieser Arbeit weiter geführt und mit einer Reihe von neuen Versuchsbefunden ergänzt. Vgl. *V. Bruckner*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75 (1942), 2034).

E. M. Biró: Die Lichtabsorption von Nitro-cobalti- und Nitro-dimethylglyoximo-cobalti-Komplexen. Inaugural-Dissertation, Szeged 1942. (Ungarisch).

Es wurden die Extinktionskurven von 9 Nitro-amminocobalti- und 5, teils auch Nitro-Gruppen enthaltenden Dimethylglyoximo-cobalti-Komplexen in wässriger Lösung bei Raumtemperatur zwischen 200—700 m μ aufgenommen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurde der Zusammenhang, der zwischen Konstitution und Lichtabsorption besteht, erörtert und die Theorien, die den Lichtabsorptionsmechanismus mit der Elektronenverteilung verknüpfen, eingehend besprochen. — Verfas-

ser konnte feststellen, dass mit der Zahl der Nitro-Gruppen die Absorption — besonders im Gebiete der zweiten Bande — allmählich ansteigt. Die Extinktionskurven der Dimethylglyoximo-Komplexe nehmen einen ungewöhnlichen Verlauf, sie weisen nur eine einzige scharfe Bande um $250\text{ m}\mu$ auf. Verfasser versucht so diese Erscheinung, wie auch die hyperchrome Wirkung der Nitro-Gruppen mit der selektiven Absorption der Radikale, bzw. mit der Wechselwirkung derselben zu erklären.

