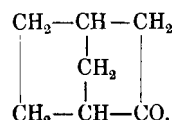


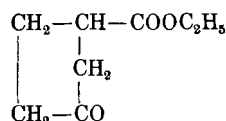
hauptete Identität von Homoapocamphersäure mit Camphencamphersäure nicht; Homoapocamphersäure war identisch mit Pinophansäure⁷⁾. Diese Feststellung hatte in dreierlei Hinsicht Bedeutung:

1. Die Konstitution der Ketopinsäure wurde dadurch bewiesen, da sie durch Säurespaltung — analog dem Acetessigester — in Pinophansäure übergeht; 2. auf Grund der Arbeiten von Bredt und May ist durch die Konstitutionsermittlung der Pinophansäure die Konstitution der Tricyclensäure bewiesen; 3. bei der Destillation des Bleisalzes entstand Fenchocamphoron, wodurch dessen Totalsynthese verwirklicht ist.

Weiter ist auf die erfolgreichen Versuche zur Darstellung der Grundsubstanz der eigentlichen Campherarten, des Norcamphers, hinzuweisen⁸⁾. Dieser stellt den methylenfreien Campher dar von der Formel:



Die Synthese gelang nach der Reformatzky'schen Methode der Kondensation von Ketonensäure mit Bromessigsäure und Zink, wobei vom Ketopentamethylen-säure-diäthylester

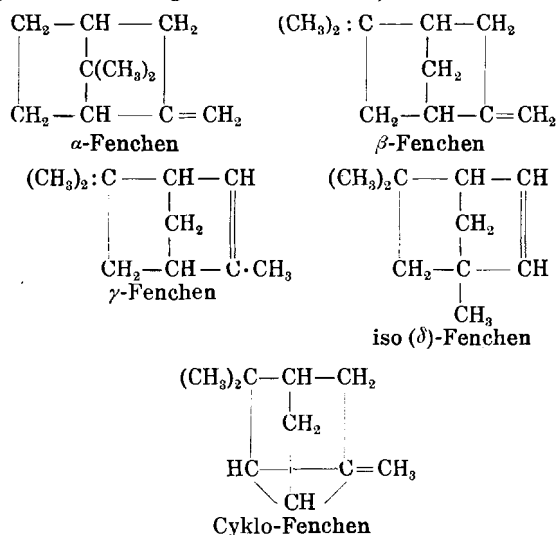


ausgegangen wurde. Der erhaltene Norcampher ist im Gegensatz zum natürlichen Campher leicht wasserlöslich, während er therapeutisch die gleichen Eigenschaften hat. Da die Synthese des Norcamphers mit recht guten Ausbeuten durchgeführt wurde, könnten diese Arbeiten für die Gewinnung von wirksamen, leichtlöslichen Campherpräparaten erhebliche praktische Bedeutung gewinnen.

Über die recht schwierigen, zum Teil noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen über Camphenilon sei folgende Übersicht gegeben. Camphenilon wurde von Semmler als niederes Homologes von Fenchon erkannt. Wie aus Fenchon über Fenchylalkohol und Fenchon Isofenchon darstellbar ist, so ist es dem Verfasser mit Hintikka gelungen, aus Camphenilon Isocamphenilon und Isocamphenilol zu erhalten. Diese sind, wie weiter gefunden wurde, identisch mit Santenon und Santenol. Der entsprechende Kohlenwasserstoff, Camphenilen, enthält große Mengen Santen, wodurch alle diese Substanzen synthetisiert wurden. Die Untersuchungen über Camphenilon, dessen Synthese aus Norcampholid über Dimethyl-norcampholid versucht worden war, wurde günstig beeinflusst durch die damals durchgeführte Synthese von Camphencamphersäure, die P. Lipp in Aachen gelang. Denn aus deren Bleisalz konnte durch trockene Destillation Camphenilon dargestellt werden⁹⁾, wodurch die obengenannte Synthese des Santens bzw. Santenons zur Totalsynthese erweitert worden ist¹⁰⁾. Aus Camphenilon konnte Apobornylen mit Phosphor-pentachlorid und metallischem Natrium dargestellt wer-

den¹¹⁾. Diese Reaktion verläuft vielleicht über Apocyclen, einen neuen Kohlenwasserstoff, von dem bei dieser Reaktion bis zu 30 % d. Th. erhalten worden sind. Die Konstitution des Apobornylens konnte durch Ozonisation bewiesen werden, da bei der Ozonidspaltung Apocamphersäure entstand.

Schließlich sei noch über die Darstellung von Terpenen aus Campherarten einiges berichtet. Aus Apocampher, d. h. α -Fenchocamphoron, wurde D-L-Fenchon erhalten, dem zur besseren Unterscheidung von den jetzt durch die Arbeiten des Verfassers bekannten vier anderen Fenchenen der Name α -Fenchon gegeben wird. Die anderen Fenchene: β - und die niedriger siedenden γ -, iso- und cyklo-Fenchon, wurden aus dem Nebenprodukt einer Campherfabrik, Fenchylalkohol, durch Destillation mit Natriumbisulfat dargestellt. Ich gebe ihnen folgende Formeln¹²⁾:



Zum Schluß seien noch einige in Gang befindliche Arbeiten über die gesättigten Stammkohlenwasserstoffe der Campherreihe kurz erwähnt, die in den Annalen der Finnischen Akademie der Wissenschaften kürzlich veröffentlicht wurden. Unter anderem wurde die Identität von Fenchan mit Isofenchan und Camphenilan mit β -Fenchocamphoran erwiesen. Dagegen sind α -Fenchocamphoran und Santenan mit keinem der bekannten ähnlichen Kohlenwasserstoffe zu identifizieren. [A. 149.]

Über den Elektronenaufbau der Elemente auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften.

Von HERMANN LUX.

Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.

(Eingeg. 14. Mai 1926.)

1. Während die bisherigen Untersuchungen über die Elektronengruppierung der Atome meist von physikalischen Gesichtspunkten ihren Ausgang nahmen, soll hier geprüft werden, welche Anordnung der Elektronen am besten den chemischen Erfahrungen entspricht. Nach der ursprünglichen Annahme Bohrs bilden die Elektronen der Außenschale eines Edelgases und der L-Schale zwei Untergruppen mit je vier Elektronen, die durch die Quantenzahlen n_1 und n_2 charakterisiert sind. Die Erforschung

¹¹⁾ A. d. Finn. Ak. d. W. A. X, 18 [1917]; auch A. 366, 71 [1909]; B. 41, 2747 [1908]; A. 429, 175 [1922]; auch A. 387, 293 [1912].

¹²⁾ A. d. Finn. Ak. d. W. A. VII, 14 [1916]; A. X. 3. u. 15 [1917], s. auch Diss. R. H. Roschier, Helsingfors 1917.

⁷⁾ B. 44, 1536 [1911].

⁸⁾ B. 42, 898 [1909]; auch: B. 41, 1039 [1908]; besonders: Ann. d. Finn. Akad. d. Wissensch. A. X, 22 [1918].

⁹⁾ B. 47, 1550 [1914], A. d. Finn. Ak. d. W. A. VII, 9 [1916].

¹⁰⁾ Jedoch können die Konstitutionsformeln dieser beiden Stoffe noch nicht als endgültig aufgeklärt gelten.

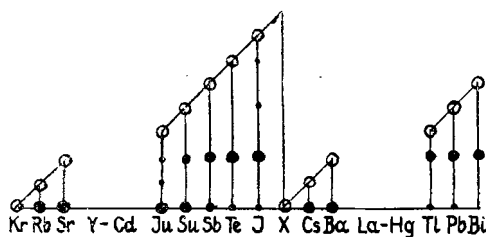
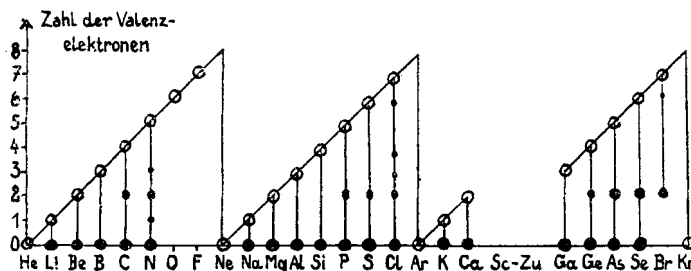
der Röntgenspektren ergab jedoch eine größere Anzahl von Röntgentermen, als nach dieser Annahme eigentlich zu erwarten war, nämlich 1 K, 3 L, 5 M, . . . Niveaus. Nach M. Smith¹⁾ und E. C. Stoner²⁾ besteht nun eine dieser größeren Termzahl entsprechende Zahl von Untergruppen, deren jede durch drei Quantenzahlen n , k , j charakterisiert wird, und mit je $2j$ Elektronen besetzt ist. Die Unterteilung der acht Elektronen der Außenschale eines Edelgases und der L-Schale geschieht hier nach auf folgende Weise:

	n			
	k	1	2	
	j	1	1	2
$N = 2j$		2	2	4

Eine Erörterung der Stonerschen Arbeit gab R. Swinne³⁾. In den erwähnten Veröffentlichungen werden jedoch die chemischen Eigenschaften der Elemente, insbesondere ihre Wertigkeitsverhältnisse nicht näher in Betracht gezogen, obwohl sie wenigstens für einen Teil der Stonerschen Annahme eine wertvolle Stütze sind⁴⁾.

2. Im folgenden soll von allen unregelmäßigen, durch den inneren Ausbau entstehenden Elementen vollkommen abgesehen werden. Stellt man die Elektronenabgabe der andern, regelmäßig gebauten Elemente graphisch dar, so

Tabelle 1.



erkennt man, daß sowohl die Elektronenzahlen 2, 10, 28, 46, 78, als auch die um 2 vermehrten Elektronenzahlen 4, 12, 30, 48, 80 als Oxydationsstufen deutlich bevorzugt werden⁵⁾.

Mit der Zunahme der Ordnungszahl findet eine sehr charakteristische Verschiebung in der Beständigkeit der erwähnten zwei Oxydationsstufen statt, der zufolge die größere Beständigkeit der höchsten Oxydationsstufen bei den leichten Elementen auf die um zwei Wertigkeiten verminderten Oxydationsstufen bei den schweren Elementen übergeht, mit andern Worten, zwei Valenzelektronen werden mit zunehmender Ordnungszahl fester gebunden.

¹⁾ M. Smith, J. of the Soc. of Chem. and Ind. Tr. 43, 321 [1924].

²⁾ E. C. Stoner, Phil. Mag. 49, 719 [1924].

³⁾ R. Swinne, Z. Elektroch. 31, 417 [1925].

⁴⁾ Vgl. indes die neuerdings erschienene Arbeit von Grimm und Sommerfeld, Z. f. Physik 36, 1. Heft [1926].

⁵⁾ Es wurde versucht, die Häufigkeit und Beständigkeit der einzelnen Oxydationsstufen durch die verschiedene Größe der Punkte anzudeuten.

Einige Beispiele zeigen dies deutlich. In der 3. Gruppe des periodischen Systems tritt die Einwertigkeit bei Indium auf und wird für Thallium charakteristisch. Kohlenstoff tritt nur positiv vier- und zweiwertig auf, eine Bevorzugung der Zweiwertigkeit findet in steigendem Maße bei den Elementen Germanium, Zinn und Blei statt. Die Drei- und Fünfwertigkeit in der 5. Gruppe geht bei Wismut in ausgesprochene Dreiwertigkeit über. Schwefeldioxyd wirkt noch reduzierend, Tellurdioxyd nicht mehr, gleichzeitig nimmt die Beständigkeit von der Schwefelsäure zur Tellursäure ab. In der 7. Gruppe ist die Überchlorsäure viel beständiger als Chlorsäure, Überjodsäure wirkt oxydierend unter Übergang zur Fünfwertigkeit.

3. Bei den Elementen der 3. Gruppe (B, Al, Ga, In, Tl) werden nach Bohr zwei Elektronen in einer n_1 -Bahn, ein Elektron in einer weniger elliptischen n_2 -Bahn gebunden. Während nun bei geringer Kernladung z. B. im Wasserstoffatom ein Elektron in einer stark elliptischen Bahn gerade so fest gebunden wird wie in einer Kreisbahn, ist dies bei Elementen mit höherer Ordnungszahl nicht mehr der Fall. Hier wird ein Elektron in einer stark elliptischen, eindringenden Bahn, die tiefer in die Elektronenhülle des Atoms eintaucht und dem hochgeladenen Kern viel näher kommt, unter Voraussetzung derselben Hauptquantenzahl bedeutend stärker gebunden als in einer mehr kreisförmigen Bahn⁶⁾. Wird also bei Elementen derselben Gruppe eine Anzahl von Valenzelektronen mit zunehmender Ordnungszahl relativ fester gebunden als die andern, so muß bei den ersteren auf stärker elliptische Bahnen, bei den schwächer gebundenen Elektronen auf mehr kreisförmige Bahnen geschlossen werden. Bei den Elementen der 3. Gruppe werden, wie schon erwähnt, zwei Elektronen mit zunehmender Ordnungszahl fester, also in mehr elliptischen Bahnen gebunden. Dieser Schluß stimmt mit der angeführten Bohrschen Annahme vollkommen überein. Die Sonderstellung von zwei Valenzelektronen, die bei den schweren Elementen relativ fester gebunden werden, ist aber, wie schon dargelegt wurde, in genau der gleichen Weise auch bei den Elementen der 4.—7. Hauptgruppe des periodischen Systems ausgeprägt, für die sich somit auf rein chemischer Grundlage folgender Bau der Außenschale ergibt:

Tabelle 2.

	n_1	n_2
1. Gruppe	1	
2. "	2	
3. "	2	1
4. "	2	2
5. "	2	3
6. "	2	4
7. "	2	5
8. "	2	6

Während also bei den schwersten Elementen der 3. Gruppe, dem Indium und Thallium, ein Elektron viel schwächer gebunden wird, als die beiden andern, worauf auch die ganz alkaliähnlichen Spektren hinweisen, ist bei den leichten Elementen Bor und Aluminium die Bindung in einer elliptischen Bahn nicht merklich fester als in einer kreisförmigen. Die Gruppierung 2,2 bei Kohlenstoff, die auch durch spektroskopische Beobachtungen festgestellt wurde, macht sich aus dem gleichen Grunde in den chemischen Eigenschaften kaum bemerkbar und tritt erst bei Zinn und Blei hervor.

4. Wie man sieht, stimmt die so aus den chemischen Eigenschaften erschlossene Gruppierung $n_1 = 2$, $n_2 = 6$

⁶⁾ Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

Elektronen für die Außenschale eines Edelgases mit der von Stoner angenommenen Einteilung vollkommen überein, wenn man von einer weiteren Teilung in drei Untergruppen absieht. Ein merklicher Unterschied in der Bindungsfestigkeit der in n_2 -Bahnen gebundenen Valenzelektronen ist jedoch nicht vorhanden und tritt erst später auf, wenn die Gruppe einer inneren Schale angehört. Um die chemischen Eigenschaften in der Tabelle möglichst klar und übersichtlich zum Ausdruck zu bringen, wird daher auf eine solche, hier sehr leicht zu Mißverständnissen führende, weitere Unterteilung der Valenzelektronen in drei Gruppen verzichtet (Tab. 3). Die Elektronenzahl der durch die Quantenzahlen n und k charak-

Tabelle 3.

	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂
2 He	2					
10 Ne	2	2 6				
11 Na			1			
12 Mg			2			
13 Al			2 1			
— —			— —			
18 Ar	2	2 6	2 6			
19 K			2 6	1		
20 Ca			2 6	2		
— —			— —	—		
30 Zn			2 6 10	2		
— —			— —	—		
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6		
37 Rb				2 6	1	
38 Sr				2 6	2	
— —				— —	—	
49 In				2 6 10	2 1	
50 Sn				2 6 10	2 2	
51 Sb				2 6 10	2 3	
52 Te				2 6 10	2 4	
53 J				2 6 10	2 5	
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	
55 Cs				2 6 10	2 6	1
56 Ba				2 6 10	2 6	2
— —				— —	— —	—
81 Tl				2 6 10 14	2 6 10	2 1
82 Pb					2 6 10	2 2
83 Bi					2 6 10	2 3
— —					— —	—
86 Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6

terisierten Gruppen ist $2(1, 3, 5, 7, \dots) = 2(2k-1)$. Die Zahl der dem Kern sehr nahe kommenden Elektronen ist nach Stoner erheblich reduziert. Durch die Fortlassung der Stonerschen, für die chemischen Eigenschaften bedeutungslosen, weiteren Unterteilung tritt die Einschlebung von zehn Elementen in den großen Perioden, von 14 neuen Elementen bei den seltenen Erden, besonders deutlich hervor. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß man auch auf rein chemischer Grundlage zu der Stonerschen Anordnung der Elektronen gelangt.

[A. 110.]

Über den Einfluß einiger lyophiler Kolloide auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Von E. SAUER und W. DIEM.

(Eingeg. 12. Mai 1926.)

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

Bei der Untersuchung organischer Kolloide, besonders solcher, die bei der Berührung mit Wasser starke

Solvatisierung zeigen, wie z. B. Gummiarabicum und Gelatine, wird man die Beobachtung machen, daß verschiedene analytische Reaktionen in ihrer Empfindlichkeit beeinträchtigt werden, wenn nicht gar ihr Zustandekommen vollständig unterdrückt wird.

So wird der Nachweis geringer Mengen von Eisen und Kupfer in Lösungen von Gelatine behindert; man kann sich in diesen Fällen natürlich damit helfen, daß man die organische Substanz verascht und die betreffenden Metalle im Rückstand nachweist. Recht störend wird es aber empfunden, daß sich bei der Titration von Säuren und Basen der Umschlagpunkt mancher Indicatoren verschiebt.

Es liegt nahe, für dieses Verhalten die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Kolloide, also in erster Linie Adsorptionswirkungen oder erhöhte Viscosität verantwortlich zu machen. Gelegentliche Beobachtungen zeigten jedoch in einzelnen Fällen, daß hier durchaus nicht eine einheitliche Ursache zugrunde liegt; es schien daher wünschenswert, charakteristische Vorgänge dieser Art näher zu verfolgen.

Die Literatur, welche über die Beteiligung von Kolloiden bei chemischen Reaktionen im allgemeinen handelt, ist zwar sehr umfangreich — hier sind vor allem die Untersuchungen von Bredig und Mitarbeitern über Katalyse, sowie die Arbeiten von C. Paal und seinen Schülern zu nennen — aber sie steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit unserem Thema, das an und für sich von selbst verlaufende Reaktionen fordert, während dort die verwendeten Kolloide selbst Träger oder Vermittler der Reaktion sind.

Eine Arbeit von Pearce und O'Leary¹⁾, die teilweise ebenfalls das vorliegende Thema behandelt, erschien erst nach Fertigstellung unserer Versuche; wir werden noch auf dieselbe zurückkommen.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurden als Kolloide Gelatine und Gummiarabicum gewählt, also je ein Vertreter der hydrophilen Kolloide animalischer und vegetabilischer Herkunft, die sich beide durch bedeutende Schutzwirkung auszeichnen.

Die Ausführung der mit starken Farbenänderungen verbundenen Reaktionen auf Eisen mit Hilfe von Ferrocyanalkalium, Rhodankalium, Salicylsäure u. a. ergab in Gegenwart der genannten Kolloide bemerkenswerte Erscheinungen. Doch machte sich gleichzeitig der Mangel geeigneter Methoden geltend, um den Unterschied im Farbton und in der Reaktionsgeschwindigkeit dieser schnell ablaufenden Vorgänge mit und ohne Zusatz von Schutzkolloiden festzulegen.

Wir wählten daher zur Untersuchung solche Vorgänge, die sich infolge geringerer Reaktionsgeschwindigkeit bequem verfolgen ließen; als besonders geeignet erwiesen sich für diesen Zweck Esterverseifungen, da diese Reaktionen von andern Gesichtspunkten aus schon mehrfach untersucht wurden, und daher Vergleichszahlen zur Verfügung stehen.

Die Äthylacetatverseifung.

Trifft man die Bedingungen so, daß bei der Reaktion



Natronlauge im Überschuß vorhanden ist, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Reaktion die bekannte Gleichung:

$$(-) \frac{dc}{dt} = Kc(C - C_\infty) \quad (1)$$

¹⁾ J. Physical. Chem. 28, 51–54, C. 95, I, 1622 [1924].