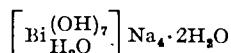


Gleichzeitig mit der Festlegung der Bodenkörper wurde auch die Löslichkeitskurve von Bi_2O_3 in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration bei 100° aufgenommen. Die Kurve setzt sich aus drei Ästen zusammen: im ersten Teil steigt die Kurve mit der Laugenkonzentration an (bis $19,5 \text{ n}$); Bodenkörper ist hier Bi_2O_4 . Im zweiten Teil tritt als Bodenkörper $[\text{Bi}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$ auf, die Kurve fällt, geht durch ein Minimum und steigt wieder an (Normalität $19,5-21,5$). Im dritten stark abfallenden Teil ($21,5-24 \text{ n}$) ist



Bodenkörper. Der Wiederanstieg der Kurve in ihrem zweiten Teil ist bedingt durch eine Gleichgewichtsverschiebung von Tri- nach Tetra-Natrium-Bismutit. — Reines Bi_2O_3 in gut kristallisierter Form erhält man, wenn man starke Lauge bei 100° längere Zeit mit überschüssigem Wismutnitrat röhrt. Es wurde festgestellt, daß auch Halogeno-Hydroxo-Bismutite existieren.

Aussprache:

Jensen, Kopenhagen: Die hier als koordinativ 8wertig formulierten Verbindungen können auch als koordinativ 6wertig formuliert werden, wenn man sie als Pentahydroxo-oxo-Verbindungen auffaßt, was in Übereinstimmung mit ihrer Bildung aus den Hexahydroxo-Verbindungen ist, z. B.: $[\text{Bi}(\text{OH})_6]^{3-} - \text{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Bi}(\text{OH})_5 \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{4-}$. Daß die Verbindungen Wasser enthalten, das besonders schwierig abgegeben wird, berechtigt nicht dazu, diese Ionen als $\left[\begin{array}{c} \text{Bi}(\text{OH})_7 \\ | \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{4-}$ zu formulieren.

Prof. Dr. A. Schleede, B. Meppen u. K.-H. Rattay, Berlin: „Zur Kenntnis der Glühphosphate.“

Die sog. Glüh- oder Sinterphosphate werden als Nebenprodukt der Eisenfabrikation (Thomasschlacke) oder aus den Rohphosphaten (Apatiten) unter Zusatz von Natriumcarbonat und Kieselsäure (Rhenaniaphosphat) oder unter Zusatz von Kalk und Kieselsäure gewonnen. Die Bewertung der Phosphatdüngemittel erfolgt nach ihrer Auflösegeschwindigkeit unter den im Ackerboden vorliegenden Bedingungen, die im Laboratorium durch die Citronensäurelöslichkeit nach Wagner bzw. die Citratlöslichkeit nach Petermann nachgeahmt werden. Dementsprechend findet sich in der Literatur eine sehr große Zahl von Untersuchungen, die sich mit den Glühphosphaten und ihrer Verbesserung befassen, und es wurden über das Wesen der verschiedenartigen Glühphosphate die verschiedensten Arbeitshypothesen aufgestellt.

Durch die Untersuchung des Vortr. hat sich nun herausgestellt, daß eine maximale Citronensäure- und Citratlöslichkeit immer dann auftritt, wenn ein bestimmter kristalliner Körper vorliegt, und zwar unabhängig davon, ob es sich um einen Natriumcarbonat-Kieselsäure- oder um einen Kalk-Kieselsäure-Aufschluß handelt. Diese Feststellung erscheint bei der Verschiedenartigkeit der Komponenten zunächst überraschend. Sie führt daher, daß sich nach ihrer Raumbeanspruchung PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} , Na^+ und Ca^{2+} im Gitter zu ersetzen ver-

mögen, so daß sich auch ohne Na^+ , nur mit Ca^{2+} , das gleiche Gitter zu bilden vermag wie bei dem im Rhenaniaphosphat auftretenden Calciumnatriumphosphat.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Die Bildungswärme von Bromwasserstoff.“ (Unangemeldeter Vortrag.)

Die Parallelität von Stabilität und Bildungswärme der vier Halogenwasserstoffsäuren war die stärkste Stütze der Thomsen-Berthelotschen Anschaugung, daß die Bildungswärme ein Maß für die Affinität wäre; bekanntlich hat Nernst den wahren Kern der Sache später herausgeschält.

Merkwürdigerweise waren aber die Bildungswärmen der vier Säuren gar nicht genau bekannt: für (HI) nahm man $+36$ statt $+63$ kcal an, für (HCl) stehen sich noch jetzt zwei um 7% verschiedene Zahlen ($+21,89$ und $22,06$ kcal) gegenüber, für (HJ) haben erst vor kurzem Günther und Wekua eine sichere Zahl bestimmt (nach meiner Umrechnung $-6,24$ kcal); für (HBr) liegen im Grunde nur sehr indirekte Messungen von Thomsen vor, deren Ergebnis je nach Wertung und Benutzung verschiedener Hilfszahlen zwischen $+8,65$ und $8,25$ kcal schwankt. Rechnet man die Zahlen auf gasförmiges Halogen um, so fällt der Wert für (HBr) aus der Kurve Bildungswärme-Ordnungszahl erheblich heraus, man sollte für flüssiges Brom etwa $+6,3$ kcal erwarten.

Eine direktere Nachmessung war also geboten. Die Bildungswärme aus Wasserstoff und Bromdampf an einem auf 400° erhitzten Platinkatalysator in einem Calorimeter von Zimmertemperatur zu bestimmen, wie in der Aussprache vorgeschlagen wurde, erscheint mir technisch sehr schwierig.

Ich ging mit Fr. Erika Börger so vor, daß wir in einer $\frac{1}{4}$ HBr-Lösung etwas Chlor einleiteten, so daß 1HCl , aq auf 50 bis 70 HBr, aq entstand, und ferner Brom in der entstehenden gemischten HBr, HCl-Lösung lösten. Die Messung geschah bei etwa 19° mit 25 Thermoelementen ($1 \text{ mm} \text{ Ausschlag} = 0,056 \text{ cal}$). Die Lösungswärme von (HBr) und die Bildungswärme von (HCl) war früher in unserem Institut genau gemessen worden. Gesamtunsicherheit etwa 4% . Unbekannt war nur die Lösungswärme von (HCl) in der gemischten Säurelösung, deren Bestimmung thermisch einfach, analytisch sehr schwierig war, da es keine genaue Methode gibt, kleine Mengen Cl^- neben einem großen Überschuß von Br^- genau zu bestimmen. Mit unseren unvollkommenen Analysenmethoden kamen wir zu etwa $16,85 \pm 0,15$ kcal, während sich die differentiale Lösungswärme von (HCl) in einer — der HBr-Lösung ganz ähnlichen — $\frac{1}{4}$ HCl-Lösung zu $+17,65 \pm 0,03$ kcal berechnet. Mit der gemessenen Lösungswärme wird die Bildungswärme von (HBr) $+6,46 \pm 1,5\%$, mit der für die HCl-Lösung berechneten $+7,26 \pm 0,6\%$.

Beide Zahlen sind merklich kleiner als die bisher angenommenen Werte und fallen besser in die Kurve Bildungswärme-Ordnungszahl hinein, am besten der experimentell bestimmte Wert. — Zum Schluß bat Vortr. um analytische Ratschläge und betonte wieder, daß genaue Analyse bei exakten thermochemischen Messungen ebenso wichtig ist wie sauberes physikalisches Arbeiten. — In der lebhaften Aussprache wurden verschiedene analytische Vorschläge gemacht, so daß der Zweck des eingeschobenen Vortrages erreicht war.

III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft.)

Sitzung am 8. Juli 1937.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Marburg.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München: „Die Chromatographie als neues Hilfsmittel der analytischen Chemie¹⁾.“

Beim Durchlaufen organischer Lösungen durch eine Säule eines Adsorptionsmittels entstehen Zonen der Einzelkomponenten, die beim Durchwaschen mit verschiedener Geschwindigkeit wandern und sich völlig trennen. Bei anorganischen Ionenlösungen dagegen bleiben die Zonen aneinander an-

¹⁾ Vgl. Schwab u. Jockers, „Anorgan. Chromatographie I.“, diese Ztschr. 50, 546 [1937]. II. Teil erscheint demnächst ebenda.

schließend am oberen Säulenende hängen, wenn sie sich völlig entwickelt haben. Diese Verhältnisse können durch einfache Ansätze verstanden werden.

Die anorganische Analyse durch Chromatographie ist ohne weiteres möglich, da die Metallionen sich auf Al_2O_3 in einer eindeutigen Reihe anordnen. Die Reihe kann durch Komplexbildung umgestellt werden, was neue analytische Möglichkeiten schafft.

Besondere Versuche zeigen, daß der Grundvorgang eine permutoide Verdrängung schwach absorbierbarer Kationen aus dem Adsorbens ist. Diese Tatsache erklärt viele Besonderheiten, u. a. das Aneinanderhängen der Zonen.

Die Methode läßt sich mikrochemisch und quantitativ ausbauen. Die Theorie läßt erwarten, daß auch eine Trennung

von Anionen möglich sein muß, wenn eine Säule vorher mit einem schwach adsorbierbaren Anion imprägniert wird. Versuche bestätigen dies vollkommen: es läßt sich eine reproduzierbare Anionen-Adsorptionsreihe aufstellen.

Doz. Dr. habil. H. Fromherz, München: „Die Absorption des Lichtes in ihrer Bedeutung für chemische Fragen.“

Absorptionsmessungen haben in der Chemie in neuerer Zeit immer größere Bedeutung gewonnen, da die Methoden sehr genau, zuverlässig und trotzdem leicht zu handhaben sind. Außerdem werden — im Gegensatz zu chemischen Methoden — die zur Untersuchung kommenden Stoffe nicht verändert oder zerstört.

Das Ziel dieses Vortrages ist, dem in Wissenschaft und Technik wirkenden Chemiker ein Gefühl dafür zu geben, wann es ratsam und wertvoll ist, für die Behandlung irgend eines Problems Lichtabsorptionsmessungen heranzuziehen, und was man davon erwarten kann.

Es werden zuerst einige Gesetze und Regeln der Lichtabsorption behandelt. Die Anwendungen lassen sich ganz allgemein einteilen in Konzentrationsbestimmungen und Konstitutionsbestimmungen. Immer wieder taucht in der praktischen Chemie die Frage auf, ob in irgendeinem Gemisch eine bestimmte Substanz überhaupt vorhanden ist, in welcher Menge sie vorkommt, ob sie in einem bestimmten Gleichgewicht mit einer anderen Substanz steht und ob sie bei einem bestimmten Verfahren angereichert oder zerstört wird. Hierfür hat gerade in letzter Zeit die Bestimmung der Lichtabsorption große Bedeutung erhalten als Testmethode auf physiologisch wirksame Stoffe, z. B. zur Bestimmung des Vitamingehaltes irgendwelcher Ausgangsstoffe und zur Kontrolle für die Anreicherung und Isolierung.

Zur Konstitutionsbestimmung kann man einmal die gesamte Lichtabsorptionskurve einer Verbindung mit der Kurve von bekannten Substanzen vergleichen und hat dann die Aussicht, eine allgemeine Übersicht über die Struktur der unbekannten Substanz zu bekommen. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß man versucht, aus dem Auftreten bestimmter Banden in der Absorptionskurve Rückschlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Gruppen (Chromophore) in der Verbindung zu ziehen. Die geschilderten Gesetzmäßigkeiten sind so zuverlässig und vielfach bestätigt, daß es heute keinen Fall mehr gibt, in welchem eine genau bewiesene Konstitutionsformel in Widerspruch mit dem theoretisch zu erwartenden Absorptionsspektrum steht.

Die große Zahl der besprochenen Anwendungen der Absorptionsspektroskopie in der Chemie zeigt, daß diese verhältnismäßig neue Methode zu einer unentbehrlichen Hilfe für den Chemiker geworden ist.

Doz. Dr. E. Jenckel, Berlin: „Die Vorgänge bei der Abkühlung von Gläsern und Kunsthären“²⁾.

Kühlt man eine Schmelze ab, ohne daß sie kristallisiert, so wird sie allmählich immer viscoser und erstarrt schließlich zu einem festen Glas. Hierbei erfolgt keine Trennung in zwei Phasen wie etwa beim Kristallisieren einer Metallschmelze. Dem äußeren Anschein nach geht die flüssige Schmelze ganz kontinuierlich in ein festes Glas über. Dennoch beobachtet man, daß die physikalischen Eigenschaften, z. B. das Volumen und der Wärmeinhalt, sich unterhalb eines engen Temperaturintervalls viel weniger mit der Temperatur ändern als oberhalb dieser Temperatur, die man als Transformationspunkt der Gläser bezeichnet. Die gleichen Beobachtungen macht man an hochpolymeren und in der Wärme erweichenden Kunsthären (Thermoplasten), die daher ebenfalls zu den Gläsern zu zählen sind. Auch die gehärteten Kunsthäre dürften Gläser sein, obwohl ihre Erweichung ohne chemische Zersetzung nicht sichergestellt ist.

Der Transformationspunkt ist gedeutet worden erstens als die Temperatur, bei der die sog. inneren Gleichgewichte einfrieren, zweitens als ein Umwandlungsintervall zwischen der Schmelze und dem Glaszustand. Für die erstere Anschauung sprachen Versuche über die Viscosität, die sich auf einer kontinuierlichen Kurve ändert, wenn man nur das Glas hinreichend lange Zeit auf der Temperatur hält. Den ent-

²⁾ Vgl. a. Jenckel, diese Ztschr. 50, 372 [1937].

sprechenden Versuch am Volumen durchzuführen gelang erst in letzter Zeit am glasigen Selen und Kolophonium. Die Geschwindigkeit der Volumenänderung sinkt dabei stark mit abnehmender Temperatur. Man muß also den Transformationspunkt als eine Einfriertemperatur ansehen. Damit entfällt die Gegensätzlichkeit zwischen der hochviscosen Schmelze und dem Glas, „zustand“. Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit frieren die Gläser ein und haben dann verschiedene Eigenschaften.

Das Volumen stellt sich bei Temperaturen unterhalb der Einfriertemperatur nicht nur nach Temperaturänderungen, sondern auch nach Druckänderungen nur langsam ein, wie Versuche von Tamman zeigen. Vielleicht ist sogar der dabei beobachtete negative Ausdehnungskoeffizient bei hohen Drücken auf die sehr langsame Einstellung zurückzuführen.

Ganz entsprechend lassen sich die an Kunsthären sehr ausgeprägten Erscheinungen der elastischen Nachwirkung (Thermo-rückfederung) verstehen. Bei hohen Temperaturen wird die Gleichgewichtslage sehr rasch, bei tieferen sehr langsam oder überhaupt nicht erreicht.

Was die Natur der Vorgänge, die beim Gleichgewicht einfrieren, anlangt, so sind sie jedenfalls keine chemischen Vorgänge, wie das Beispiel der Hochpolymeren, z. B. des Styrols, zeigt. Vielmehr genügt es völlig, nur eine Annäherung der Moleküle mit sinkendem Wärmeinhalt anzunehmen. Auch dann werden an einigen Stellen die Moleküle weiter, an anderen dichter liegen. Im eingefrorenen Glas ändern die Moleküle nur ihr Eigenvolumen, ohne ihre Lage gegeneinander zu verschieben — dieser Vorgang verläuft immer sehr schnell —, während in der Schmelze, die sich im Gleichgewicht befindet, auch die gegenseitige Lage sich verschiebt. Dieser Vorgang verläuft nur bei hohen Temperaturen schnell und friert bei tieferen ein.

Dennoch können sehr wohl, z. B. in den Silicatgläsern, Verbindungen bestehen, die bei höherer Temperatur zerfallen, ohne daß dieser Vorgang für das Einfrieren verantwortlich wäre. Auf die Existenz von Verbindungen kann man aus den Kurven der Einfriertemperatur und auch anderer physikalischer Eigenschaften gegen die Zusammensetzung schließen. Man darf jedoch auf diesen Kurven keine Knicke erwarten, sondern nur mehr oder weniger ausgeprägte Biegungen, solange bei der Änderung der Zusammensetzung die Phase die gleiche bleibt.

Die geringe Verschieblichkeit der Moleküle gegeneinander äußert sich auch in einer nur geringen Verformung unter der Wirkung einer äußeren Kraft. Die Viscosität aller Gläser sollte dann bei der Einfriertemperatur stets die gleiche sein. Das trifft für die verschiedensten niedermolekularen Gläser auch zu, aber nicht mehr für die Hochmolekularen. Diese scheinen durchweg bei kleineren Viscositäten einzufrieren. Der Grund hierfür ist in der viel größeren Sperrigkeit langgestreckter Moleküle gegenüber den etwa kugelförmigen Teilchen niedermolekularer Stoffe zu suchen.

Wegen ihres Einfrierens bei einer verhältnismäßig kleinen Viscosität kann man Hochpolymeren in ihren Eigenschaften durch mechanische Verformung ändern und sie dann in dem veränderten Zustand einfrieren. Das wird technisch durchgeführt, ohne jedoch näher untersucht zu sein. Die Möglichkeit der Herstellung von Nichtgleichgewichtseigenschaften auf verschiedenen Wegen dürfte für die technische Anwendung von großer Bedeutung sein.

Dr. habil. H. Sachsse, Mannheim: „Über die Rolle der Radikale bei Gasreaktionen.“

Es wird der Begriff Radikal definiert sowie eine Übersicht über die bislang bekannten Radikale, ihre Darstellungs- und Analysenmethoden gegeben. Radikale treten bei nahezu allen Gasreaktionen auf und spielen oft eine entscheidende Rolle für den Reaktionsablauf. Die Gründe dafür sind erstens das hohe Reaktionsvermögen, infolge davon die Ausbildung von Reaktionsketten bei Anwesenheit von Radikalen. Damit zusammen hängt die Möglichkeit der Induzierung und Abbremsung derartiger Reaktionen; zweitens der bevorzugte Energietransport durch die Diffusion der Radikale. Dies ist namentlich für die Reaktionsfortpflanzung bei Flammen, für Probleme der Explosionsgrenzen usw. von Bedeutung. Es wird zunächst die Rolle der Radikale bei endothermen

Gasreaktionen besprochen. Beispiele dafür sind der thermische Zerfall und die Spaltung. Die Radikalkonzentration ist hier zeitlich konstant, die Ketten sind daher von endlicher Länge, stationär. Über die pyrogene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe wird einiges referiert, sowie die Diskussion über den thermischen Zerfall des Acetaldehyds und des Äthans. Das Ergebnis dieser Überlegung ist: Die Fragestellung, ob ein Zerfall entweder über Radikale oder Moleküle anläuft, ist sinnlos, da beide Zerfallsarten in der Regel nebeneinander auftreten. Je nach den Reaktionsbedingungen herrscht allerdings der eine oder andere Mechanismus vor.

Der zweite Teil des Vortrages handelt über exotherme Gasreaktionen, z. B. Verbrennungen. Durch Kettenverzweigung und durch die frei werdende Reaktionsenergie nimmt hier die Radikalkonzentration ständig zu bis zur Explosion, sofern nicht isothermer Reaktionsablauf erzwungen wird. Man unterscheidet Wärmeexplosion und Kettenexplosion, je nachdem, ob Erwärmung oder eindiffundierende Radikale die Entflammung auslösen. Die Druckgrenzen und der Induktionsprozeß bei Wärme- und Kettenexplosionen werden besprochen. Die gleichen Faktoren, die die Druckgrenzen bestimmen, sind auch für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flammen entscheidend. Die Theorien der Flammengeschwindigkeit werden mit dem Experiment verglichen, und es wird insbes. über Versuche an Methan-Sauerstoff-Flammen berichtet³⁾. Es zeigt sich, daß Verbrennungen, die chemisch über Ketten ablaufen, trotzdem die Charakteristik der Wärmeexplosion zeigen, wenn die zum Kettenablauf erforderliche Radikalkonzentration von der Größenordnung der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration ist.

Doz. Dr. H. Schmid, Wien: „Katalysen der Diazotierung.“

Vortr. berichtet über die kinetischen Untersuchungen des Diazotierungsprozesses, die er mit seinen Mitarbeitern G. Muhr und V. Schubert durchgeführt hat⁴⁾. Es wurde der katalytische Einfluß des Nitritions, Chlorions und Bromions auf die Diazotierung des Aniliniumions studiert, und es wurden die Bedingungen festgelegt, unter welchen reine Nitritionen-, Chlorionen- bzw. Bromionenkatalyse in der Form: $v = k[C_6H_5NH_3^+][HNO_2^-][K]$ auftritt. v ist die Reaktionsgeschwindigkeit pro Minute, k der Geschwindigkeitskoeffizient der Katalyse, $[K]$ die Katalysatorkonzentration. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Katalyse ist bei 0° für Nitrition in der Größenordnung von 10⁶, für Bromion 10⁴, für Chlorion 10². Die Geschwindigkeitsgleichung der Katalyse führt zu dem Schluß, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung der Umsatz zwischen undissoziiertem Anilin-nitrit bzw. undissoziiertem Anilinhalogenid und salpetriger Säure ist.

Die Untersuchung über die Diazotierung hat auch den Reaktionsmechanismus des Ammoniumnitritzerfalls: $NH_4NO_2 \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$ völlig geklärt. Die Geschwindigkeitsgleichung des Ammoniumnitritzerfalls ist nach E. Abel, H. Schmid und J. Schafranik⁵⁾: $\frac{d(N_2)}{dt} = k[NH_4^+][HNO_2^-][NO_2^-]$. Diese Gleichung entspricht dem Geschwindigkeitsgesetz der Nitritionenkatalyse der Diazotierung. Der Ammoniumnitritzerfall ist somit ein anorganischer Diazotierungsprozeß. In Analogie zum organischen Diazotierungsprozeß muß auf ein Ion HN_2^+ geschlossen werden, das als kurzlebiges Zwischenprodukt in Stickstoff und Wasserstoffion zerfällt. Substitution des Wasserstoffs im kurzlebigen HN_2^+ durch die Phenylgruppe erhöht die Lebensdauer so sehr, daß unter den gegebenen Bedingungen aus einer kurzlebigen Zwischensubstanz ein Endprodukt wird⁶⁾. Es wird damit gezeigt, daß die Untersuchung der Kinetik substituierter Ausgangssubstanzen für die Identifizierung kurzlebiger Zwischenverbindungen und für die Aufklärung des zwischenzeitlichen Geschehens chemischer Reaktionen von hervorragender Bedeutung ist.

Vortr. dankt dem C. M. Warren Committee of the American Academy of Arts and Sciences herzlichst für die tatkräftige finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 49, 375 [1936].

⁴⁾ Vgl. Hermann Schmid u. Gustav Muhr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 421 [1937].

⁵⁾ E. Abel, H. Schmid u. J. Schafranik, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 510 [1931].

Prof. Dr. H.-J. Schumacher und Dr. P. Frisch, Frankfurt (Main): „Das thermische Verhalten des F_2O_2 . Die Kinetik seines Zerfalls und der Einfluß von Fremdgasen hierauf.“ (Vorgetragen von Dr. P. Frisch.)

F_2O_2 läßt sich nach einer von Ruff angegebenen Methode durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Fluor und Sauerstoff darstellen. Das gereinigte F_2O_2 zerfällt bereits bei tiefen Temperaturen. Der Zerfall, der nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft, wird bei Temperaturen zwischen —25° und —60° und Drucken von 3—400 mm Quecksilber untersucht. Die Reaktion stellt einen homogenen, monomolekularen Zerfall des F_2O_2 dar, dessen Geschwindigkeit im untersuchten Gebiet bereits stark druckabhängig ist.

Die Reaktion ist also besonders geeignet, durch Messungen dieses Druckeinflusses und durch das Studium des Einflusses von Zusatzgasen die bestehenden Theorien der monomolekularen Reaktionen zu prüfen und Messungen über die Aktivierungs- bzw. Desaktivierungsgeschwindigkeit der zum Zerfall angeregten F_2O_2 -Moleküle zu machen. Die Geschwindigkeit bei hohen Drucken läßt sich durch die Gleichung

$$k_\infty = 5,9 \cdot 10^{12} e^{-\frac{17300}{RT}}$$

darstellen. Der Druckabfall läßt sich mit Hilfe der Theorie von Rice u. Kassel berechnen, unter der Annahme, daß Energieausgleich bei praktisch jedem Stoß stattfindet, daß 6 Freiheitsgrade zu berücksichtigen sind und daß der Durchmesser des F_2O_2 -Moleküls $7 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Für die Aktivierungs wahrscheinlichkeit der einzelnen Gase ergeben sich folgende Verhältnisse: $F_2O_2 : O_2 : F_2 : N_2 : CO_2 : Ar : He \doteq 1 : 1,2 : 0,33 : 0,21 : 0,45 : 0,40 : 0,07$.

Als Zerfallsprodukte des F_2O_2 lassen sich nur Fluor und Sauerstoff nachweisen. Falls FO-Moleküle entstehen sollten, so müssen sie nach sehr kurzer Lebensdauer weiter in die Elemente zerfallen.

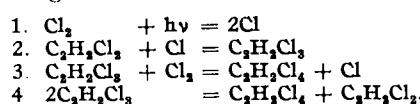
Dr. K. L. Müller u. Prof. Dr. H.-J. Schumacher, Frankfurt (Main): „Die photochemische Chlorierung von Athylenverbindungen und der Einfluß des Sauerstoffs hierauf.“ (Vorgetragen von Dr. K. L. Müller).

Analog der photochemischen sukzessiven Chlorierung von Methan zu Tetrachlorkohlenstoff lassen sich auch andere organische Verbindungen chlorieren. Untersucht wurde die Chlorierung von trans- und cis-Dichloräthylen zu Tetrachloräthan und die Chlorierung von Trichloräthylen zu Pentachloräthan im Licht der Wellenlänge 436 mμ.

Die Chlorierung der Dichloräthylen erfolgt mit gleicher Quantenausbeute (sie beträgt für $pCl_2 = 100$ mm Quecksilber und $J_{abs.} = 10^{16}$ h/s etwa $7 \cdot 10^8$ Moleküle/hv) und ergibt für beide Reaktionen das gleiche Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[C_2H_2Cl_4]}{dt} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \sqrt{J_{abs.} \cdot [Cl_2]^2}$$

dem der folgende Reaktionsmechanismus zugrunde liegt:



Als Temperaturkoeffizient für 10° ergab sich zwischen 80 und 100° der Wert $\frac{k_T}{k_0} = 1,13$. Dem entspricht eine Gesamtaktivierungsenergie von 3,1 kcal, die der Reaktion 3 zuzuschreiben ist.

Spuren von Sauerstoff unterdrücken die Chlorierung völlig. Eine Oxydation mit größerer Quantenausbeute konnte nicht festgestellt werden.

Die Chlorierung des Trichloräthylen folgt dem gleichen Geschwindigkeitsgesetz. Es gilt also auch hier der gleiche Reaktionsmechanismus wie für die Dichloräthylen. Die Absolutgeschwindigkeit, d. h. die Quantenausbeute, ist etwa nur $\frac{1}{10}$ der bei den Dichloräthylenen beobachteten. Der Temperaturkoeffizient zwischen 80 und 130° wurde zu 1,21 bestimmt, was einer Aktivierungsenergie von 5,3 kcal entspricht. Die Differenz in der Aktivierungsenergie der Chlorierung des Dichloräthylen und Trichloräthylen von 2,2 kcal entspricht

einer Verlangsanung auf $1/1_3$, was mit dem experimentell gefundenen Wert von $1/1_2$ sehr gut übereinstimmt.

Sauerstoff unterdrückt bei tiefen Temperaturen die Chlorierung nahezu völlig. Es tritt eine sensibilisierte Oxydation mit der Kettenlänge 20 (Q. A. = 40 Moleküle/hv) auf. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional der absorbierten Lichtenergie und ist, bezogen auf die Konzentration von Sauerstoff und Trichloräthylen, von der nullten Ordnung. Die Reaktion verläuft über das Radikal C_2HCl_4 und ein vermutlich peroxydisches Produkt zu Dichloracetylchlorid. Bei höherer Temperatur findet neben der Oxydation wieder in stärkerem Maße Chlorierung statt.

Doz. Dr. E. Schröer und A. Dinglinger, Berlin:
„Die Kinetik der thermischen Oxalsäurezerersetzung.“

In einer für ähnliche Zwecke ganz allgemein verwendbaren druckfesten Schüttelapparatur wurde die thermische Zersetzung der Oxalsäure in wäßriger Lösung zwischen 100 und 170°, in Dioxan-Lösung zwischen 130 und 150° und im Konzentrationsgebiet von $\frac{1}{2}$ bis 2 n untersucht. Die Reaktion ist in beiden Lösungsmitteln streng reproduzierbar, nicht umkehrbar, homogen und erster Ordnung; die Reaktionsprodukte sind in wäßriger Lösung: CO₂, CO, HCOOH, H₂O bei einem von der Temperatur nicht merklich abhängigen konstanten Verhältnis: zersetzte Oxalsäure/gebildete Ameisensäure; CO entstammt nicht einer sekundären HCOOH-Zersetzung; in Dioxan-Lösung sind die Reaktionsprodukte CO₂ und HCOOH. Die Reaktion ist unbeeinflußt von den Reaktionsprodukten; Wasserstoffionen haben eine unter-

geordnete, katalytische Rolle; primärer Salzeffekt ist nicht, sekundärer mit Salzen, die eine Bloxalatbildung bewirken, wie $K_2C_2O_4$, K_2SO_4 , sehr ausgeprägt. Aus alledem folgt, daß die Umsetzung nicht nur erster Ordnung, sondern auch unimolekular ist. — Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt für Dioxan-Lösungen eine von der Temperatur nicht abhängige Arrheniussche Aktivierungsenergie von 29,45 kcal, die genau der für konz. Schwefelsäuren als Lösungsmittel entspricht. (Versuche von Bredig u. Lichty); die Aktionskonstante ist für eine unimolekulare Reaktion ziemlich niedrig: $7,6 \cdot 10^{11}$. In konz. Schwefelsäuren als Lösungsmittel variiert sie mit dem Wassergehalt. — In Wasser sind Aktivierungswärme und Aktionskonstante beide temperaturabhängig, und zwar so, daß ihre Einflüsse gegeneinander wirken. Bei hohen Temperaturen (190°) scheint die Aktivierungswärme gegen den Wert der anderen Lösungsmittel zu konvergieren. Die Ergebnisse mit wäßrigen Lösungen zwingen zu der Annahme, daß sich an den geschwindigkeitsbestimmenden, unimolekularen Zerfall der Oxalsäure eine kurze Kette schließt, und daß das Oxalsäuremolekül in wäßriger Lösung unsymmetrisch ist, so daß im Zerfall verschiedene Bruchstücke erscheinen; die Annahme einer Unsymmetrie steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Raman-Spektrums. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit wird mit der Änderung der Solvatation in Zusammenhang gebracht. Bei dem Vergleich mit der Zersetzung anderer Dicarbonsäuren erscheint die Solvatation der Oxalsäure bei niederen Temperaturen einer Substitution (Orthooxalsäure) ähnlich zu werden.

IV. Fachgebiet Organische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh und Deutsche Chemische Gesellschaft.)

Sitzung am 10. Juli 1937.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Weitz, Gießen.

Prof. Dr. J. Lindner, Innsbruck: „Entwicklungsmöglichkeiten der organischen Elementaranalyse; Sauerstoffbestimmung.“

Die heute übliche Mikrobestimmung von C und H bedarf noch einer Vervollkommnung. Vortr. hat 1935 in seiner Monographie eingehend die Fehlerquellen der Elementaranalyse behandelt und ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Verbrennungsprodukte, Kohlensäure und Wasser, beschrieben. Obgleich insbes. in der Wasserstoffbestimmung eine weitgehende Verschärfung erreicht wurde, ist die Neuerung bisher praktisch nicht aufgegriffen worden. In letzter Zeit ist die maßanalytische Wasserbestimmung weiter zu einer unmittelbaren Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Stoffen ausgestaltet worden, bei der eine Genauigkeit von ungefähr 0,2 % erreicht wurde.

Das Verfahren beruht darauf, daß die organische Substanz nach dem Vorgang *H. ter Meulens* im Wasserstoffstrom zersetzt und der Sauerstoff durch Hydrierung zu Wasser reduziert wird. Letzteres wird zum Zwecke der Titration wie bei der C- und H-Bestimmung durch Berührung mit Naphthyl-oxychlor-phosphin in Chlorwasserstoff umgesetzt. Der Hydrierungsvorgang erforderte eine Vervollkommenung, um den Sauerstoff restlos in Wasser überzuführen und störende Nebenprodukte unschädlich zu machen. (Der Apparat wird im Bilde vorgeführt.)

Das Gelingen der Sauerstoffbestimmung berechtigt dazu, auf die Vorteile der maßanalytischen Bestimmung und der eingehenden Beachtung der Fehlerquellen i. allg. als Grundlage der erreichten Erfolge nochmals hinzuweisen und einige wichtige Voraussetzungen für weitere Fortschritte hervorzuheben. Wesentlich war zunächst die Vermeidung der wägbaren Absorptionsröhrenchen. Probeweise Umgestaltungen an der Analysenapparatur können auf Irrwege führen, die dann zähe festgehalten werden, wie z. B. die vielfachen Vorbeugungen gegen Fehler durch „Schlauchgas“ beweisen, wogegen die alkalischen Verunreinigungen des Kupferoxyds lange Zeit völlig übersehen wurden. Weit unterschätzt werden die hygroskopischen Wirkungen des Kautschuks, Bleidioxyds und

auch des Asbests. Die Genauigkeit der Kohlenstoffwerte wird vielfach, ganz besonders bei hygroskopischen Substanzen, schon durch die Unsicherheit der Wägung beeinträchtigt. Eine Vervollkommenung der Waagen und Wägetechnik entspräche einem dringenden Bedürfnis und würde beim maßanalytischen Verfahren den Übergang zu Substanzmengen unter 1 mg ermöglichen.

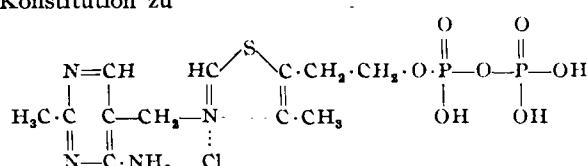
Prof. Dr. C. Weygand, Leipzig: „Zur chemischen Morphologie der Kohlenstoffverbindungen“).

Referat fehlt.

Prof. Dr. K. Alder, Leverkusen: „Untersuchungen über den Verlauf der Dien-Synthesen²⁾.“

Prof. Dr. K. Lohmann, Berlin: „Über die biologischen Wirkungen der Co-Carboxylase.“

Wird Bier-Trockenhefe mit alkalischem Phosphat ausgewaschen, so vermag sie Brenztraubensäure nicht mehr carboxylatisch in Acetaldehyd und Kohlendioxyd aufzuspalten; sie gewinnt diese Fähigkeit aber nach Zusatz von Hefekochsaft zurück. Dieses Prinzip, das von Auhagen Co-Carboxylase genannt wurde, wurde aus frischer Bierhefe als kristallisiertes Hydrochlorid von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}O_7N_4SP_2Cl$ isoliert; die Verbindung erwies sich als das salzaure Salz des diphosphorylierten Vitamins B₁. Der Co-Carboxylase kommt die Konstitution zu:



Alkalisch ausgewaschene Hefe vermag zugesetzte Glucose nur nach Zusatz der folgenden Aktivatoren zu vergären: anorganisches Phosphat, Magnesiumsalz, Hexosediphosphat, Co-Zymase, Adenylpyrophosphat und Co-Carboxylase. Wie

¹⁾ S. diese Ztschr. **49**, 243 [1936].

³⁾ Bereits erschienen; s. *Alder u. Stein*, diese Ztschr. **50**, 510 [1937].