

eines Moleküls nicht geändert wird, sondern durch die veränderte Masse lediglich die Frequenz. Diese neue Frequenz ist also mit den ungeänderten Kraftkonstanten bei Berücksichtigung der veränderten Massen zu berechnen oder umgekehrt, bei Kenntnis der H- und D-Frequenzen sind aus diesen die fehlenden Unterlagen zur Berechnung der Konstanten zu erhalten.

Eine Reihe von Forschern¹¹⁶⁾ hat die sogenannte Produktregel abgeleitet. Diese stellt eine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle auf, die unabhängig ist von den herrschenden Kräften und nur die Massen und ihre räumliche Verteilung enthält.

Kennt man also die Frequenzen beider isotoper Moleküle und ihre Massen, so kann man prüfen, welche geometrische Anordnung diese Regel am besten erfüllt, d. h. dem wirklichen Molekül am nächsten kommt.

Fehér hat die Rechnungen für Modell I, II und III beim H_2O_2 durchgeführt und gefunden:

Tabelle 7.

	Modell I	Modell II	Modell III
Werte aus den Frequenzen	3,625	3,625	3,62
Werte aus den Trägheitsmomenten und Massen	3,33	3,48	3,52

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellrechnungen sind die Unterschiede der Größe des Isotopieeffekts zwischen den einzelnen Konfigurationen erwartungsgemäß nicht groß, aber auch hier ist die Übereinstimmung bei Modell III wieder am besten, so daß man die zuerst von Penney und Sutherland angegebene Form des nicht ebenen Modells als weitgehend gesichert annehmen muß.

Damit ist zugleich auch die Frage der freien Drehbarkeit entschieden, denn die Tatsache, daß alle qualitativen und quantitativen Auswertungen des Raman-Spektrums auf Modell III führen und weder mit einer cis- (Modell I) noch einer trans-Form (Modell II) in Einklang gebracht werden können, schließt auch eine freie Rotation um die O—O-Achse aus, was Randall¹¹⁷⁾ auf dem Wege der Debye-

¹¹⁶⁾ E. Bartholomé u. K. Clusius, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 524, 529 [1934]. E. Bartholomé, ebenda 44, 15 [1938]. E. Bartholomé u. H. Sachsse, ebenda 41, 521 [1935]. O. Redlich, Z. physik. Chem. Abt. B. 28, 371 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 661 [1937]; Mh. Chem. 67, 263 [1936]. W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Lechie, O. G. Gaison, J. W. Thompson u. C. L. Wilson, Nature, London, 185, 1033 [1935]. K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd. S. 54ff. H. Tompa, Nature, London 187, 951 [1936].

¹¹⁷⁾ J. T. Randall, Proc. Roy. Soc., London, 159, 83 [1937]c.

Analyse an Flüssigkeiten bestätigte. Man sieht also, wie ausgiebig ein Schwingungsspektrum zu verwerten ist.

Als Abschluß dieses Abschnittes sei noch die Frage der gesteigerten Zersetzlichkeit des H_2O_2 im alkalischen Gebiet¹¹⁸⁾ sowie die vermehrte katalytische Wirkung des Eisens mit steigendem pH gegenüber Hydroperoxyd¹¹⁹⁾ gestreift.

Das an etwa 50%igem äquivalentkaliumalkalischem Peroxyd (KHO_2) aufgenommene Spektrum¹²⁰⁾ zeigt Abb. 11. Wie man sieht, ist die Frequenz (877) der O—O-Bindungen um 33 cm^{-1} auf 844 cm^{-1} erniedrigt, was besagt, daß die O—O-Schwingung in alkalischer Lösung mit einer um $\sim 9\text{ cal}$ geringeren Energie anzuregen ist. Die Federkraft ist in alkalischer (3,3) gegenüber neutraler Lösung (3,6) um $\sim 10\%$ geschwächt. Da Li-, Na- und K-Hydroxyd die Frequenz 877 cm^{-1} alle um den gleichen Betrag erniedrigen, dürfte es das HO_2 -Ion sein, das diese Bindungslockerung erleidet. Dieses wird aber von Schwermetallen (z. B. Fe^{+++}) leicht radikalbildend angegriffen¹²¹⁾. Das theoretisch dabei zu erwartende Ferroeisen konnten wir¹²²⁾ quantitativ abfangen und zeigen, daß bei einem $pH < 2$ Ferritionen nicht mehr einwirken, weil in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Joyner¹²³⁾ die Dissoziation des H_2O_2 null wird. Es ist also das HO_2 -Ion, welches die Zersetzlichkeit bedingt und welches der Raman-Effekt auch sofort als weniger beständig durch die Frequenzerniedrigung der O—O-Schwingung charakterisierte. Beim H_2O_2 gestattete also der Raman-Effekt die Aufklärung der Bindungsart (O—O), die Festlegung der geometrischen Anordnung der Atome (Modell III), die Veränderung der O—O-Bindung beim Übergang sauer/alkalisch und schließlich das Nichtvorhandensein von freier Drehbarkeit (wobei auf die Berechnung der Molekülkonstanten nicht näher eingegangen sei), wie man also sieht, die Beantwortung vielseitigster Fragen. (Schluß folgt.) [A. 76.]

¹¹⁸⁾ A. Simon, diese Ztschr. 49, 538 [1936].

¹¹⁹⁾ Da das H_2O_2 intramediales Produkt bei der Zellatmung ist, spielt seine Wechselwirkung mit Eisen auch biologisch eine große Rolle.

¹²⁰⁾ Es sind von uns auch $NaHO_2$, $LiHO_2$ und NH_4HO_2 untersucht worden, über die wir in Kürze berichten.

¹²¹⁾ (1) $Fe^{+++} + HO_2^- \rightarrow Fe^{++} + HO_2$ (Tunneleffekt)

(2) $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + O_2 + H_2O$

(3) $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$

(4) $Fe^{+++} + HO_2^- \rightarrow Fe^{++} + HO_2$ Ferroeisen kann H_2O_2 direkt zersetzen.

¹²²⁾ A. Simon u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 230, 129, 148, 160 [1937]; 231, 217 [1937].

¹²³⁾ R. A. Joyner, ebenda 77, 103 [1912].

ZUSCHRIFTEN

Nachtrag zu

Fortschritte der Friedel-Craftsschen Reaktion und ihre technische Verwertung.

Von Dr. Paul Kränzlein, Berlin.

Die Redaktion teilt mir mit, daß Herr Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h., Oberregierungsrat J. Houben, Berlin-Dahlem, einige Sätze in meinem oben erwähnten Aufsatz¹⁾ beanstandet.

So heißt es auf S. 379:

„Die Beobachtung, daß sich Nitrile mit Phenolen und Phenoläthern sowohl in Gegenwart von Chlorzink als auch von Aluminiumchlorid kondensieren lassen, war bekannt.“

Mit dieser Bemerkung wollte ich mich auf die Arbeiten von Houben und Hoesch beziehen, die bereits im Jahr 1915 und den darauf folgenden Jahren veröffentlicht wurden und seitdem unter der Bezeichnung Houben-Hoeschsche Reaktion bekannt sind.

Weiterhin schrieb ich:

„Daß aber auch Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigem Wasserstoffatom unter Verwendung von Aluminiumchlorid an Stelle von Chlorzink dazu befähigt sind, wurde in einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst (Main), (35), das 3 Wochen vor einer entsprechenden Veröffentlichung der Houbenschen Arbeiten eingereicht wurde, beschrieben.“

¹⁾ Diese Ztschr. 51, 373 [1938].

Hierzu bemerkt Herr Houben, daß er seine entsprechende Veröffentlichung²⁾ bereits am 15. August 1929 der Redaktion des Journals für praktische Chemie eingereicht habe, die bedauerlicherweise die Arbeit erst dreieinhalb Monate nach Eingang publiziert habe. Herr Houben zieht daraus den Schluß, daß ihm und seinen Mitarbeitern damit zwar keine Priorität im Sinne des Patentrechtes zukomme, dagegen die wissenschaftliche Priorität, weil sein Manuskript nachweislich sechs Wochen vor der am 26. September 1929 erfolgten Einreichung des Patents der I. G. Farbenindustrie A.-G. der Redaktion des Journals für praktische Chemie eingereicht worden sei. (Veröffentlicht wurde die Arbeit erst Mitte November, etwa drei Wochen nach der Einreichung der Patentanmeldung der I. G.).

Diesen Anspruch von Herrn Houben bestreite ich nicht. Meine Angabe bezog sich lediglich auf die patentrechtliche Lage.

²⁾ J. Houben u. W. Fischer, J. Prakt. Chem. (2) 128, 316 [1929].

Berichtigungen.

Verbrennungsvorgänge in Gasen. In dem Aufsatz von Prof. Dr. W. Jost muß es bei Abbildung 13 auf Seite 693 dieser Ztschr. statt „Aufnahme mit klopfender Verbrennung“ „Aufnahme nichtklopfender Verbrennung“ heißen.

Glückwunschadresse zum 70. Geburtstag von Prof. Duden. Auf S. 727 muß es statt Hexamethyltetramin Hexamethylentetramin heißen.