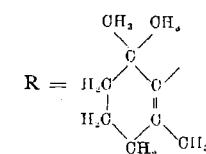
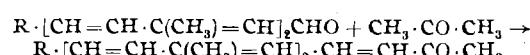
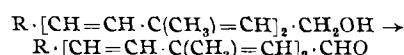


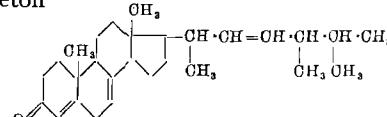
im übrigen auch aus Geraniol. Es wurden entsprechende Kondensationsversuche außerdem mit Zimt-, Furfur- und Benzylalkohol durchgeführt, um an Modellbeispielen die Gelegentlich der Oxydation von Axerophthol (Vitamin A<sub>1</sub>) nach Oppenauer auftretenden Reaktionen kennenzulernen.

Dabei zeigte sich, daß bei der Umsetzung von Zimtalkohol mit Diäthylketon<sup>22)</sup> in Gegenwart von Aluminiumbutylat in 35%iger Ausbeute  $\alpha$ -Cinnamylidendiäthylketon gebildet wird. In analoger Weise entstand aus Benzylalkohol das  $\alpha$ -Benzylidendiäthylketon und aus Furfuralkohol das  $\alpha$ -Furfurylidendiäthylketon. Mit Diisopropylketon lieferte der Zimtalkohol in Gegenwart von  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  nur 5% Zimtaldehyd.

Aus Axerophthol entsteht durch Einwirkung von Aceton in Gegenwart von Al-tert. butylat oder Al-Isopropylat das Axerophthyliden-aceton, d. h. es kondensiert sich der zunächst gebildete Aldehyd mit dem als Oxydationsmittel angewandten Keton nach:



Zum Schluß sei noch die von Windaus u. Roosen-Runge<sup>45)</sup> beschriebene Dehydrierung des Dihydrovitamins  $\text{D}_2$  angeführt, bei der die Kombination Aluminiumisobutylat und Aceton in Benzol Anwendung fand. Das gebildete  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Keton



wurde in Form seines Semicarbazons aus dem Reaktionsprodukt isoliert.

Eingeg. 15. April 1940. [A. 46.]

## Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silicatschmelzen. (Auszug)\*

Von Prof. Dr. K. ENDELL und Dr.-Ing. H. HELLBRÜGGE

Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie an der Technischen Hochschule Berlin

Gemessen an der hohen technischen Bedeutung der Silicatschmelzen (Schlacken, Gläser, Glasuren und Emails) sind nur wenige systematische Forschungen über den Zusammenhang von Viscosität und chemischer Zusammensetzung durchgeführt worden. Auf Grund theoretischer Überlegungen hat W. Weyl<sup>1)</sup> zuerst darauf hingewiesen, daß die Viscosität von Silicatschmelzlösungen von der Menge eingesetzter Ionen abhängig ist und daß bei gleicher Ionenkonzentration die Viscosität um so stärker erniedrigt werden muß, je stärker das elektrische Feld bzw. je kleiner der Ionenradius des eingesetzten Ions ist. Für den Sonderfall der Alkalidisilicate konnten G. Heidtkamp u. K. Endell<sup>2)</sup> dies bestätigen. In andern Fällen, insbes. bei Hochofenschlacken, versagte aber diese Regel, so daß systematische Versuchsreihen zur Klärung der Zusammenhänge notwendig erschienen.

Die Messungen wurden in Platin-20%-Iridium-Geräten oberhalb 10 CGS im Kugelziehviscosimeter nach W. Hählein<sup>3)</sup>, bzw. unterhalb 10 CGS im Schwingviscosimeter nach G. Heidtkamp<sup>4)</sup> unter einwandfreier Kontrolle der Temperatur durchgeführt. Sämtliche Schmelzen wurden nach dem Versuch

analysiert. Die hygrokopischen Alkalidisilicate wurden vor dem Analysieren bei 900° bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht.

**Meßergebnisse.** Es wurden zunächst die Temperatur-Viscositäts-Beziehungen der Systeme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  gemessen und aus der Arbeit von Heidtkamp die des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  übernommen. Es erschien die Umrechnung in Ionenprozente wünschenswert. Abb. 1 u. 2 zeigen die Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen bei 1300 und 1450°. Das überraschende Ergebnis dieser Versuchsreihe ist, daß sich mit steigender Ionenkonzentration der Einfluß des Ionenradius auf die Viscosität umkehrt. Während Kaliumoxyd bei niedriger Konzentration zähflüssiger macht, erniedrigt es bei höherer Konzentration, u. zw. oberhalb des Molverhältnisses  $\text{R}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:1$ , die Viscosität mehr als Lithium. Abb. 3 zeigt den Einfluß des Ionenradius auf die Temperatur-Viscositäts-Beziehung einfacher Metasilicate. Unter Berücksichtigung gleicher Ionenkonzentration verflüssigen die zweiwertigen Kationen stärker als die einwertigen. Um den Einfluß des Ionenradius auf die Viscosität noch an mehr Kationen festzustellen, wurden aus schmelztechnischen Gründen Tonersilicate vom Typus  $\text{R}_2\text{O}$  bzw.  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  untersucht. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Viscosität bei 1500° und annähernd gleicher Ionenkonzentration (8—12%) der Alumosilicate vom Ionenradius und der Wertigkeit des Kations, Abb. 5 die gleiche Abhängigkeit unter Berücksichtigung gleicher Trennstellen der  $\text{SiO}_4$ -Ketten. Die analysierte Ionen- bzw. Molkonzentration ist jeweils in Klammern beigefügt.

\* Die ausführliche Arbeit erschien als „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 38“ und hat einen Umfang von 16 Seiten, einschl. 21 Abbildungen und 9 Tabellen. Bei Vorausbestellung bis zum 20. Juli 1940 Sonderpreis von RM. 2,40 statt RM. 3,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

<sup>1)</sup> Glashoch. Ber. 10, 541 [1932].

<sup>2)</sup> Ebenda 14, 99 [1936].

<sup>3)</sup> Beiheft z. Ztschr. des VDICh. Nr. 12, S. 5 [1935].

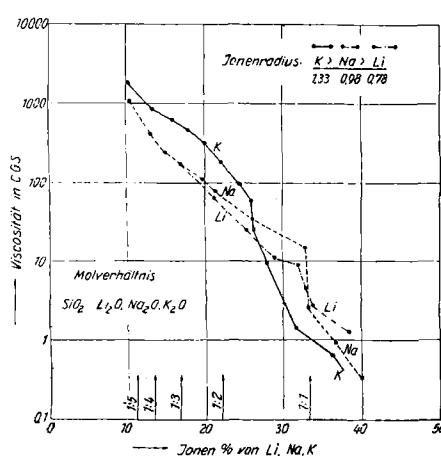


Abb. 1. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na und K bei 1300°.

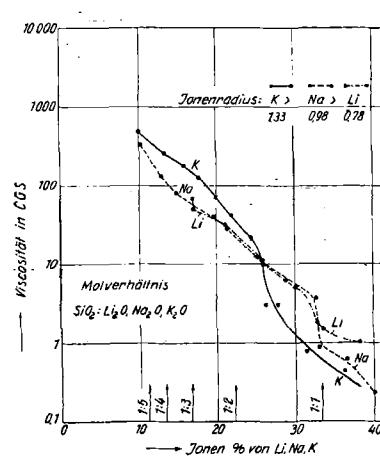


Abb. 2. Abhängigkeit der Viscosität in Alkalidisilicaten von der Ionenkonzentration der Kationen Li, Na, K bei 1450°.

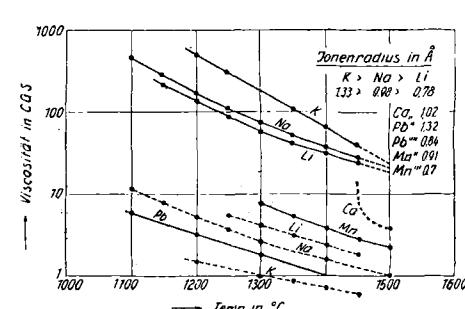


Abb. 3.

Temperaturzähligkeitsbeziehungen bei gleicher Ionenkonzentration R (etwa 20—22% R-Ionen) für den Silicattypus  $0,5 \text{ R}_2\text{O} \{ \text{SiO}_2$

----  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Si} \cdot \text{O}_2$

**Theoretische Deutung.** Reines  $\text{SiO}_2$  besteht aus einem  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerk. Jedes Si-Atom ist von 4 O-Atomen tetraedrisch umgeben. Jedes O-Atom gehört gleichzeitig zu 2 Si-Atomen. Diese Bindung geht aber nur über die Tetraedercken, nicht über Kanten oder gar Flächen. Bei reinem  $\text{SiO}_2$  muß der Zusammenhang, d. h. die Zähigkeit am größten sein, da jede Tetraederecke die des benachbarten Tetraeders bildet. Dieser Zusammenhang ist räumlich zu denken. Reines  $\text{SiO}_2$  hat demnach auch nach M. P. Volarowitsch<sup>4)</sup> eine sehr hohe Zähigkeit von ungefähr  $10^{10}$  CGS bei  $1400^\circ$ .

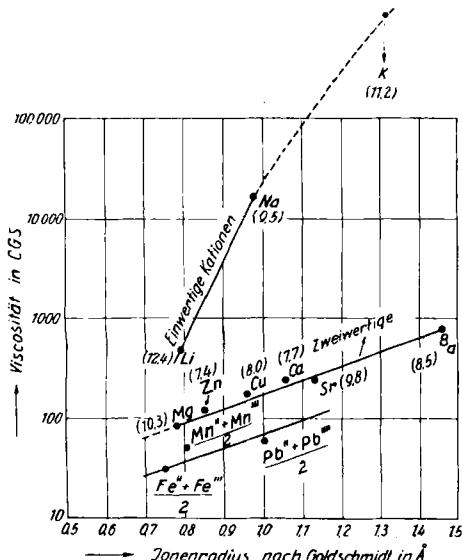


Abb. 4.  
Abhängigkeit der Viscosität bei  $1500^\circ$  und etwa gleicher Ionenkonzentration  $R(8-12\%)$  von Aluminosilicaten  $2\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  vom Ionenradius und der Wertigkeit des Kations.  
Ionen-% in ( ).

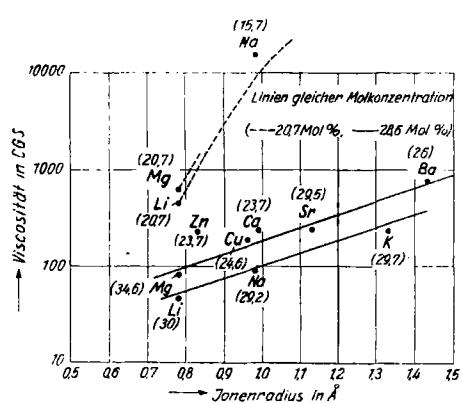


Abb. 5.  
Abhängigkeit der Viscosität bei  $1500^\circ$  und etwa gleicher Molkonzentration (20,7 u. 28,6 Mol.-%) von Aluminosilicaten  $\text{R}_2\text{O}$  bzw.  $\text{R}_2\text{O}$  und  $2\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  vom Ionenradius und der Wertigkeit des Kations.  
Mol.-% in ( ).

Werden Metalloxyde mit der Kieselsäure zu Metallsilicaten zusammengeschnmolzen, so werden die O-Ionen der Metalloxyde in den Si-O-Tetraederverband eingelagert. Je größer nun das Verhältnis O:Si wird, um so mehr muß das in der reinen Kieselsäure dreidimensionale endlose Tetraedernetzwerk in kleinere Bereiche aufgeteilt sein. Die Kationen der Metalloxyde sättigen dann die O-Ionen an den endständigen Si-O-Tetraedern ab. Die weitest gehende Auflockerung ist erreicht, wenn das O/Si-Verhältnis so groß geworden ist, daß sich  $\text{SiO}_4$ -Einzelketten bilden können, deren 4 nicht abgesättigte Valenzen durch Kationen abgesättigt werden. Diese Schmelzen sind am dünnflüssigsten.

Nachfolgend sind in Tabelle 1 einige Glieder dieser Reihe mit steigendem O/Si-Verhältnis, d. h. mit abnehmender Zähigkeit, angegeben. Der Übersicht wegen sind sie auf denselben Zähler gebracht. Die Exponenten außerhalb der Klammern geben die durch Kationen abzusättigenden Valenzen an.

Tabelle 1.

Durch Kationen abzusättigende Valenzen und Zähigkeiten bei  $1400^\circ$  in Abhängigkeit vom O/Si-Verhältnis.

Formel	O/Si-Verhältnis Freie Valenzen	Bauprinzip	Viscosität $\eta$ bei $1400^\circ$
$\text{SiO}_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^0$	räumliches Tetraedernetzwerk	$10^{10}$ CGS
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^0$	ebener Tetraederverband	$280$ CGS
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^0$	einfache Ketten, die nur über eine Ecke zusammenhängen	$1,6$ CGS
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^0$	Einzelketten	$< 1$ CGS

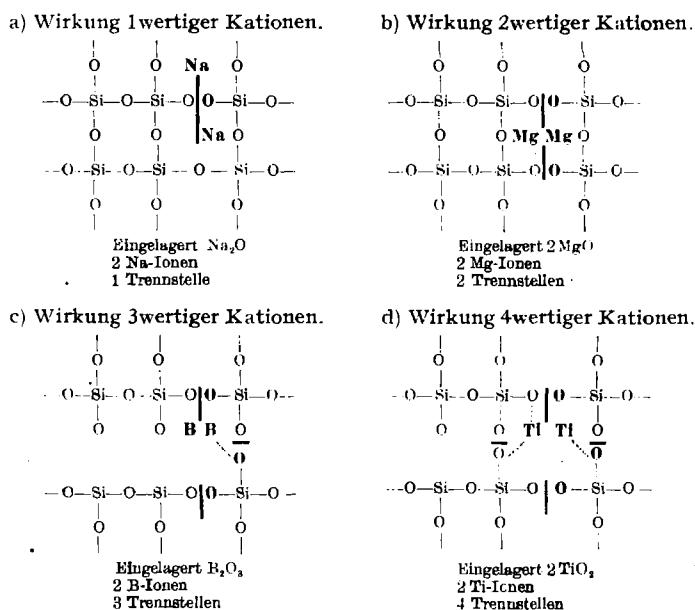
<sup>4)</sup> M. P. Volarowitsch u. A. A. Leontjeva, Determination of the viscosity of quartz glass within the softening range, J. Soc. Glass Technol. 20, 139 [1936].

an. Bei  $(\text{Si}_8\text{O}_{20})$  und  $(\text{Si}_8\text{O}_{24})$  sind an Stelle eines ebenen Tetraederverbandes bzw. einer einfachen Tetraederkette auch noch andere Anordnungen der Tetraeder möglich.

Schematisch ist die Auflockerung des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Netzwerkes durch Trennstellen in Abb. 6a-d dargestellt. Diese Darstellung entspricht bei unendlicher Ausdehnung der Formel  $\text{SiO}_2$ . Die in dicker Schrift eingezzeichneten Atome sind eingelagert. Eingelagert ist in Abb. 6a-d die gleiche Ionenzahl. In Abb. 6a rufen die als  $\text{Na}_2\text{O}$  eingelagerten einwertigen Kationen eine Trennstelle hervor. Bei Einlagerung der gleichen Ionenzahl zweiwertiger Kationen ( $2\text{MgO}$ ) ergeben sich zwei Trennstellen (Abb. 6b). Bei der Einlagerung von zwei dreiwertigen Kationen drei Trennstellen (Abb. 6c) und bei Einlagerung von zwei vierwertigen Kationen vier Trennstellen (Abb. 6d).

Abb. 6.

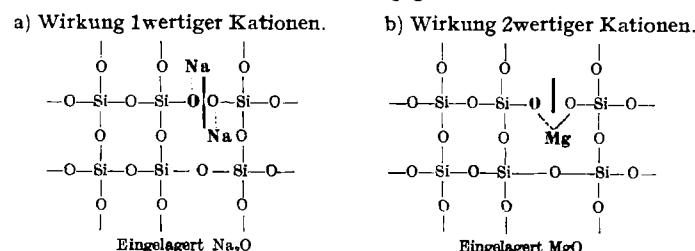
Schematische Darstellung der Trennstellen bei 1-, 2-, 3- u. 4wertigen Kationen unter der Voraussetzung gleicher Ionenkonzentration.



Daraus geht hervor, daß bei gleicher Zahl eingelagerter Ionen R die Zähigkeit um so mehr abnehmen muß, je höherwertig das Kation R ist. Allerdings braucht die Zähigkeit bei gleicher Zahl eingelagerter Ionen beim Übergang vom drei- zum vierwertigen Kation nicht in dem gleichen Maße abzunehmen, wie beim Übergang vom ein- zum zweiwertigen Kation. Denn bei den höherwertigen Kationen tritt neben der Trennung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder wieder eine Bindung des Kations mit mehreren O-Atomen ein, was eine Verfestigung bedeutet.

Abb. 7.

Schematische Darstellung der Trennstellen bei 1- u. 2wertigen Kationen unter der Voraussetzung gleicher Trennstellenzahl.



Unter der Voraussetzung gleicher Trennstellen, also bei gleicher Mol-Konzentration  $\text{RO}$  bzw.  $\text{R}_2\text{O}$ , zeigt eine schematische Darstellung der Trennstellen, daß die einwertigen Kationen stärker verflüssigend wirken können als die zweiwertigen. In Abb. 7a kann durch Einlagerung von  $\text{Na}_2\text{O}$  eine vollständige Trennstelle hervorgerufen werden, wenn das eine Na-Ion nur dem linken Tetraederverband und das zweite nur dem rechten Tetraederverband zugehört, während in 7b bei der Einlagerung von  $\text{MgO}$  an der Trennstelle noch eine Bindung über das Mg verbleibt,

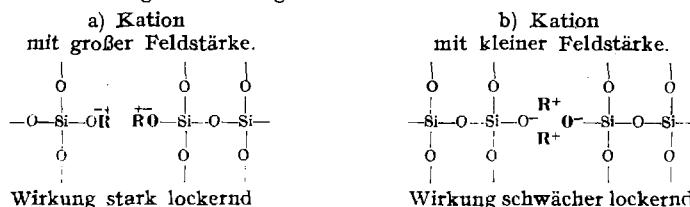
die den linken und rechten Tetraederverband zusammenhalten muß. Aus demselben Grunde müssen bei gleicher Trennstellenanzahl die Schmelzen mit dreiwertigen Kationen noch zähflüssiger sein als die mit zweiwertigen Kationen, wenn der Ionenradius der Kationen der gleiche ist.

Eingangs ist schon erwähnt, daß Ionen bei gleicher elektrischer Ladung ein um so stärkeres elektrisches Feld haben müssen, je kleiner ihr Ionenradius ist.

Liegen zwei einwertige Kationen an einer Trennstelle, so wird sich jedes einem der beiden getrennten Tetraederverbände anschließen, je stärker jedes durch seine Feldstärke an die O-Ionen gebunden ist (Abb. 8a). Je schwächer die Feldstärke der Kationen ist, um so eher werden beide eine mittlere Lage zwischen den getrennten Tetraederverbänden einnehmen und damit den Zusammenhalt an der Trennstelle weniger auflockern. Ihre Wirkung gleicht dann mehr der eines zweiwertigen Kations (Abb. 8b).

Abb. 8.

Wirkung von 1wertigen Kationen an einer Trennstelle.



So kommt es, daß bei geringer R-Konzentration bei den Alkalischmelzen die Li-Schmelzen dünnflüssiger sind als die Na-Schmelzen und diese wiederum dünnflüssiger als K-Schmelzen.

Entsteht in einer Schmelze eine Trennstelle, so bedeutet das eine Zähigkeitsverminderung. Gleichzeitig tritt aber durch den Zusammenhang des Kations mit einem oder mehreren (je nach Wertigkeit und Feldstärke) O-Atomen ein Zähigkeitserhöhender Vorgang ein. Wenn die RO-Konzentration so groß geworden ist, daß nur noch kleine Tetraedernetzwerke oder nur noch Einzeltetraeder vorliegen, fällt die bei geringer RO-Konzentration hauptsächlich zähigkeitsbestimmende Ursache, nämlich der Zusammenhang zwischen den  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, fort. In diesem Fall tritt die vorher nicht bemerkbar gewesene Zähigkeitserhöhende Ursache — nämlich der Zusammenhang eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders mit einem Kation — in Erscheinung. Dieses ist bei dem Steilabfall der in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Li- und Na-Linien der Fall. Folgerichtig hat rechts von dem Steilabfall die Schmelze die größere Zähigkeit, deren Kation den kleineren Radius hat.

In Abb. 2 ist bei gleicher Ionenkonzentration der Zwischenraum zwischen den Li-, Na- und K-Linien nicht so groß wie in Abb. 1. Dies liegt daran, daß bei höheren Temperaturen die Unterschiede der Wirkung der einzelnen Kationen durch die größere Eigenschwingung der Atome verwischt werden.

Die R-Ionenkonzentration der Alumo-Silicatschmelzen war so gering gewählt, daß damit zu rechnen ist, daß sie in

Analogie mit den Alkalisilicatreihen links von dem auch hier zu erwartenden Steilabfall liegen. Deshalb zeigen die Abb. 4 und 5 eine Zunahme der Viscosität bei gleicher Ionenkonzentration bzw. gleicher Trennstellenanzahl mit wachsendem Ionenradius des eingelagerten Kations.

An einigen Tastversuchen wurde auch noch der Einfluß von  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  sowie die Wirkung des äquivalenten Austausches von Si gegen Al auf die Viscosität einiger einfacher Silicatschmelzen erforscht.

Zusammenfassend können als bestimmt für die Zähigkeit einer Silicatschmelze bei gleicher Temperatur folgende Punkte angegeben werden:

- Menge der eingelagerten Kationen.
- Ionenradius des Kations.
- Wertigkeit des Kations.
- Anzahl der Trennstellen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Netzwerkes.
- O/Si-Verhältnis.

Es sei bemerkt, daß diese Punkte teilweise einander bedingen.

Aus diesen Untersuchungen der Alkalisilicatsysteme und der vorgebrachten Deutung ist kein Anhalt zu entnehmen, daß stöchiometrische Verbindungen wie z. B. Meta- oder Orthosilicate, die im kristallinen Zustand bekannt sind, im flüssigen Zustand vorkommen.

Die interessanten Untersuchungen von G. Hartleif<sup>8)</sup> an Kalisilicatgläsern scheinen uns auch kein Beweis für das Auftreten von stöchiometrischen Verbindungen in diesen Gläsern zu sein. Hartleif findet mit steigendem Anteil an  $\text{K}_2\text{O}$  ein immer deutlicheres Hervortreten eines neuen Interferenzzuges neben dem schwächer werdenden Interferenzzug des reinen Kieselglases. Dies entspricht der seinerzeit von uns beschriebenen, weniger eingehenden Röntgenuntersuchung von Natron- und Kalkgläsern<sup>2)</sup>. Wir möchten im Einklang mit dem Bild der Glasstruktur von Warren diese Beobachtung nach wie vor damit erklären, daß die Trennstellen im Si—O-Tetraedernetzwerk, an denen die Kaliumionen liegen, ein anderes Interferenzbild liefern als das ungetrennte Netzwerk eines reinen Kieselglases. Mit steigendem  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt muß dann jenes im gesamten Röntgenbild an Bedeutung zunehmen und dieses abnehmen.

Es werden gewisse praktische Folgerungen bezüglich der Abhängigkeit der Viscosität von Hochofenschlacken bzw. keramischen Fritten und Glasuren von der chemischen Zusammensetzung gezogen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Hofmann (Chemisches Institut der Universität Rostock) gebührt unser besonderer Dank für die Möglichkeit fördernder Aussprache über die theoretischen Zusammenhänge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft sei gleichzeitig für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit herzlichst gedankt.

Eingey. 26. April 1940. [A. 49.]

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 238, 359 (1938).

## Die präparative Darstellung von Monoaminophosphatiden aus Pflanzen und ihre quantitative Bestimmung

Von Dr. H. ROTH, mitbearbeitet von PH. SCHUSTER

Aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der I.G. Farbenindustrie A.-G.

Unter den als Lipoide bezeichneten Verbindungen, die in „Fettlösungsmitteln“ ähnliche Lösungseigenschaften zeigen, in der chemischen Konstitution aber gänzlich verschieden sind, kommt den Phosphatiden, die sich neben Cerebrosiden am Aufbau der Nervensubstanz beteiligen, große physiologische Bedeutung zu<sup>1)</sup>. Das Vorkommen von Cerebrosiden in pflanzlichem Material ist sehr unwahrscheinlich. Die Phosphatide sind im Pflanzenreich weit verbreitet und werden besonders aus fett- und ölreichen Samen (Soja, Cacao u. a.) gewonnen.

Der Name Phosphatid geht auf Thudicum<sup>2)</sup> zurück; er bezeichnet als Phosphatide Substanzen, die aus Fettsäuren, Glycerin,

organischen Basen und Phosphorsäure bestehen, denen aber auch Glycerin und Basen fehlen können. So werden auch von Thierfelder u. Klenk<sup>3)</sup> Diaminophosphatide (Sphingomyeline), die kein Glycerin enthalten und die Phosphatidsäuren (Diglyceridphosphorsäuren), die stickstofffrei sind, unter der Gruppe Phosphatide zusammengefaßt. Während die Sphingomyeline bisher nur aus tierischen Geweben isoliert werden konnten, fanden Channon u. Chibnall<sup>4)</sup> Phosphatidsäuren in Kohlblättern und in ganz geringer Menge in Spinat, sie dürften nach Trier<sup>5)</sup> als physiologische Zwischenstufe beim Lecithin-Kephalin-Stoffwechsel entstehen. Wenn auch Bang in der Einteilung der Phosphatide bis zu Monoamino-diphosphatiden, Triaminodiphosphatiden usw. geht, so ist doch deren Existenz bis heute noch nicht gesichert.

<sup>1)</sup> Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide. Berlin 1930.

<sup>2)</sup> Biochemical J. 21, 225, 233, 1112 (1927).

<sup>3)</sup> Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Elweißstoffe und Lecithine. Gebr. Bornträger, Berlin 1912, S. 47.

<sup>4)</sup> Beziiglich der Verwendung der mit dem Trivialnamen „Lecithin“ bezeichneten Phosphatide in der Technik wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.

<sup>5)</sup> Die chemische Konstitution des Gehirns der Menschen und der Tiere. Tübingen 1901.