

A N G E W A N D T E C H E M I E

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Ausgabe A · 60. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 57—84 · März 1948

WISSENSCHAFTLICHER TEIL

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone vom 7.—9. Oktober 1947 in Bonn

Prof. K. Ziegler, Direktor des K. W. I. für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, begrüßte als Vorsitzender der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone die annähernd 1100 Tagungsteilnehmer, insbesondere die Vertreter der Militärregierung und die erschienenen Ausländer. Er gedachte sodann Prof. Kekulé, der lange Jahre in Bonn wirkte. Die Teilnehmer erhoben sich zu Ehren des kurz zuvor verstorbenen Geheimrat Planck. Es hielten ferner Begrüßungsansprachen: Prof. Kloos als Vertreter des Rektors der Universität, der Oberbürgermeister der Stadt Bonn, und Mr. R. Fraser, Scientific Adviser, Research Branch Göttingen. Letzterer betonte besonders seinen Wunsch nach einem Zusammenschluß aller westdeutschen Chemiker und berichtete über die erfolgreichen Bemühungen zur Weiterführung des „Beilstein“ und „Gmelin“.

W. KLEMM, Kiel: *Das Verhalten der Alkalimetall- zu den Magnesiumhalogeniden.*

Obwohl schon eine ganze Reihe von Halogenid-Systemen untersucht worden sind, liegen systematische Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Halogenide zueinander noch nicht vor, so daß man über die hier vorhandenen Gesetzmäßigkeiten nur wenig aussagen kann. Es wurden daher die Systeme $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$ und KCl/MgCl_2 nachgeprüft und die Systeme $\text{RbCl}/\text{MgCl}_2$, NaJ/MgJ_2 und KJ/MgJ_2 neu untersucht. Das Ergebnis dieser Versuche zusammen mit Literaturdaten zeigt die nachstehende Tabelle, in der die kongruent schmelzenden Verbindungen unterstrichen sind:

Li	b. hoh. Temp. mischbar, b. Zimmertemp. n. m.	vollst. misch- bar	mischbar m. Lücke	?
Na	<u>NaMgF_2</u>	NaMgCl_2 , <u>Na_2MgCl_4</u>	Eutekt. System	b. hoh. Temp. mischb. m. Lücke, bei Zimmert. n. mischb.
K	<u>KMgF_2</u> , <u>K_2MgF_4</u>	<u>KMgCl_2</u> , <u>K_2MgCl_4</u>	<u>K MgBr_2</u> , <u>K_2MgBr_4</u>	Eutekt. System
Rb	<u>RbMgF_2</u> , <u>Rb_2MgF_4</u>	<u>RbMgCl_2</u> , <u>Rb_2MgCl_4</u>	?	?

Die Tabelle zeigt, daß für die Verbindungsbildung vor allem der Unterschied in den Ionenradien von Bedeutung ist, während der Unterschied der Ionenladung weniger Einfluß besitzt. Der Unterschied der Ionenradien tritt umso mehr hervor, je kleiner das Anion ist. Das allgemeine Verhalten entspricht weitgehend den Ergebnissen, die Schmitz-Dumont für den Fall gefunden hat, daß sich in dem Gitter der Doppelverbindung abgeschlossene Komplexe bilden, obwohl dies hier, soweit man es bisher übersehen kann, nicht der Fall ist.

O. BAYER, Leverkusen: *Das Ditsocyanat-Polyadditions-Verfahren.*
Die ausführliche Arbeit erschien in dieser Ztschr. 59, 257 [1947].

H. LETTRÉ, Göttingen: *Antagonisten der Mitosegifte¹⁾.*

Hemmefekte chemischer Stoffe an biologischen Systemen lassen sich entweder durch eine Inaktivierung oder durch Verdrängung eines Wirkstoffes deuten. Zahlreiche Beispiele sind bekannt. Mitosegifte finden sich in chemisch heterogenen Stoffklassen: metallorganische Verbindungen, Trypaflavin und Derivate, Colchicin und Derivate, Narcotin und Chelidonin, Stibbylamine, ein Umwandlungsprodukt des Adrenalins, Steroidhormone, α -Phenylzimtsäurenitrit, Urethane. Morphologisch ist der Hemmefekt der chemisch verschiedenen Mitosegifte auch verschiedenartig. So wirkt Trypaflavin auf die frühen Phasen der Teilung, Colchicin erst in der Metaphase. Es hat sich auch zeigen lassen, daß die chemischen Angriffspunkte der verschiedenen Mitosegifte verschieden sind und zwar dadurch, daß die Wirkung ver-

schiedener Typen von Mitosegiften durch verschiedene Substanzen aufgehoben wird:

Mitosegifte	Zusatzstoffe		X
	Cystein	Nucleinsäuren	
metallorganische Verbindungen	+	—	—
Trypaflavin	—	+	—
Colchicin	—	—	+

+ = Aufhebung der Mitosegifftwirkung.

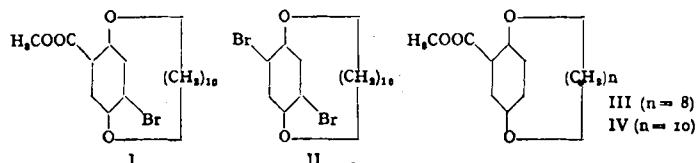
Cystein bildet mit metallorganischen Verbindungen mit einem austauschbaren Anion ein substituiertes Mercaptid, in dem das Metall nicht oder wenig dissoziationsfähig ist und so als Mitosegift unwirksam ist. In der Zelle können die metallorganischen Verbindungen mit SH-Gruppen von funktioneller Bedeutung reagieren und diese blockieren, wie man es von der Inaktivierung einiger Fermente kennt. Nach L. Rapkine erreicht die Zahl der freien SH-Gruppen vor dem Eintritt der Zellteilung einen Maximalwert, so daß also zu diesem Zeitpunkt auch SH-Gruppen mit funktioneller Bedeutung für die Teilung inaktiviert werden können. McIlwain stellte 1941 fest, daß die Wirkung des Trypaflavins auf Bakterien durch Nucleinsäuren aufgehoben wird und dies durch die Bildung einer Verbindung zwischen Trypaflavin und Nucleinsäure geschieht. Die Reaktion des Trypaflavins mit Nucleinsäuren erklärt sehr gut den Wirkungsmechanismus des Trypaflavins, indem dieses durch Umsetzung mit den Nucleinsäuren der Chromosomen diese verklebt und verklumpt. Wir sind auf dem Wege der Untersuchung der Konstitutionsabhängigkeit der Wirkung des Trypaflavins zu der Möglichkeit der Reaktion mit Nucleinsäuren gekommen. Durch Variation der Moleköl wurde gefunden, daß 3- und 9-Aminoacridin, 4-Amino-chinolin und 4-Aminopyridin noch wirksam sind, während eine große Zahl dem Trypaflavin verwandter Stoffe diese Wirkung nicht zeigen. Die wirksamen Stoffe vermögen in einer tautomeren Di-imin-Form zu reagieren. Die gleiche Tautomeriemöglichkeit zeigen die Amino-Derivate des Purins und Pyrimidins, die als Bausteine der Nucleinsäuren auftreten. Daraus entsprang der Gedanke, daß die Amino-acridine, -chinoline und -pyridine die Antagonisten der Amino-purine und -pyrimidine seien. Mit den einfachen Aminopurinen und Aminopyrimidinen ließ sich ein Antagonismus gegen Trypaflavin nicht feststellen, sondern nur mit Nucleinsäuren. Aus der engen Konstitutionsabhängigkeit der Wirkung von Trypaflavin-Abkömmlingen folgt, daß es sich bei der Verbindungsbildung mit einer Nucleinsäure nicht um eine einfache Salzbildung handelt kann, sondern daß die hemmende Moleköl eine Stelle der Nucleinsäure mit spezifischer Struktur besetzt. Die gleiche Tautomeriemöglichkeit zeigen auch die den Pyrimidinen und Purinen nahestehenden Pterine. Xanthopterin erwies sich als ein Mitosegift, während Folinsäure eine hemmende Wirkung gegenüber Trypaflavin besitzt, d. h. Pterin-Derivate können als Hemmstoff oder Wirkstoff spezifische Stellen der Nucleinsäuren besetzen. Insgesamt handelt es sich bei der Trypaflavin-Wirkung demnach nicht nur um die Inaktivierung der Nucleinsäure, sondern auch um eine Verdrängung von Wirkstoffen, die wahrscheinlich dem Typ der Folinsäure angehören.

Für das Colchicin ist bisher der chemische Angriffspunkt unbekannt, nach seiner chemischen Struktur könnte man annehmen, daß ein Sterin oder Sterin-Derivat als sein Antagonist wirkt. Unter einer Reihe von bisher untersuchten Sterin-Derivaten befand sich jedoch kein eindeutiger Antagonist, so daß diese Möglichkeit nur als Arbeitshypothese erwähnt sei. Für die restlichen Typen von Mitosegiften ist ebenfalls der chemische Angriffspunkt noch unbekannt. Die bisherigen Beispiele der erkannten Angriffspunkte von Mitosegiften zeigen, daß damit eine Doutung des Wirkungsmechanismus möglich ist, der die Suche nach neuen Faktoren mit gleicher Wirkung aus dem Stadium der Empirie herausführen kann. Ähnlich wie NaF und Jodessigäure eine Aufklärung der Teilvorgänge des Kohlenhydrat-Abbaus ermöglichen, werden die Mitosegifte zur Feststellung der chemischen Vorgänge führen, die die bisher nur morphologisch faßbaren Phasen der Zellteilung darstellen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 218 [1947].

Ansa-Verbindungen (ansa = Henkel) enthalten über aromatischen Kernen henkelartig umfassende Brückenringe, Vortr. schildert zusammenfassend deren Synthese, die sich bei Verwendung von Äthersauerstoff oder Aminstickstoff als Anknüpfungsstellen der Brückenringe unter Anwendung des Ziegier-schen Verdünnungsprinzips glatt gestaltet. Systematische Studien über die Bildungseiglichkeit in Abhängigkeit von den Dimensionen der Bausteine haben Aussagen über Starrheit aromatischer Systeme, die Beeinflussung der Gestalt beweglicher Ketten durch Lösungsmittel, sowie über zahlreiche Valenzwinkel an passend eingebauten Atomen oder Gruppen ermöglicht.

Mit *Gralheer* wurden Ansa-Verbindungen gewonnen, die durch zwei verschiedene (I), zwei gleiche (II) oder auch nur einen (III) Substituenten am aromatischen Kern eine besondere Art Molekular-Asymmetrie aufweisen.



Während die aktive Form von III (ebenso wie I und II) auch bei 200° nicht spurenweise racemisiert, tut dies das auf verschiedenen Wegen hergestellte IV schon bei 0° momentan, selbst wenn es durch hydrierende Entbromung von aktivem I gewonnen wird. Das ist dann möglich, wenn die unsubstituierte Seite des Benzol-Ringes innerhalb des Henkelringes durchrotieren bzw. sich wenigstens komplanar einstellen kann. Der scharfe Unterschied zwischen III und IV beweist, daß man berechtigt ist, von einer definierten „Raumerfüllung“ der beteiligten Atome zu sprechen, und daß die für diesen Zweck geschaffenen Modelle *Stuarts* die Wirklichkeit sehr gut wiedergeben, insbesondere den Wirkungsbereich des gebundenen H-Atoms, dessen Abschätzung bislang etwas umstritten war. Entgegen der Ansicht mancher Physiker dürfte der Radius der H-Kalotten, wenn überhaupt, so um höchstens 10% geringer gewählt werden.

G. KORTÜM, Tübingen: Absorptionspektren fester Stoffe.

Die bekannten Schwierigkeiten, die bei der Aufnahme quantitativer Absorptionsspektren fester Stoffe infolge der Undefiniertheit der Schichtdicken auftreten, haben mehrfach zu dem Versuch geführt, die Absorptionsspektren aus der an Krystallpulver reflektierten Strahlung zu ermitteln. Diese Versuche waren bisher nicht befriedigend und wurden deshalb erneut aufgenommen. Grundsätzlich hat man zwischen „regulärer“ und „diffuser“ Reflexion zu unterscheiden. Erstere findet an spiegelnden Flächen statt, bei letzterer dringt die Strahlung tiefer ins Innere des reflektierenden Stoffes ein, wird mehrfach gestreut und gelangt schließlich an die Oberfläche zurück. Im einfachsten Fall vollkommen diffuser Reflexion an ideal matten, nicht absorbierenden Oberflächen gilt auf Grund des *Lambertschen Gesetzes* für die in den Einheitsraumwinkel ausgestrahlte Strahlungsleistung $J = k \cdot \cos \epsilon \cdot \cos \alpha$, wenn ϵ der Einfallswinkel, α der Austrittswinkel der Strahlung und k eine Konstante ist, die im wesentlichen von der Bestrahlungsstärke und der Größe der bestrahlten Oberfläche abhängt. Abweichungen von dieser Gleichung weisen darauf hin, daß der Anteil der regulären Reflexion nicht vernachlässigt werden kann.

Bei selektiver Absorption wird k eine Funktion der Wellenlänge. Der diffus reflektierte Anteil der Strahlung wird im Innern der Substanz nach dem *Lambertschen Gesetz* $\log J_0/J = \epsilon \cdot d$ geschwächt. Nimmt man zunächst an, daß die im Mittel durchlaufene Schichtdicke von der Wellenlänge unabhängig ist, so muß die spektrale Intensitätsverteilung im Vergleich zu der entsprechenden Verteilung bei der diffusen Reflexion unter gleichen äußeren Be-

dingungen an einem nicht absorbierenden Stoff, also das Verhältnis $\frac{J''}{J}$ unmittelbar das Absorptionsspektrum des absorbierenden Stoffes wiedergeben. Für die praktische Verwendbarkeit einer solchen Meßmethode ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen der stets vorhandene reguläre Anteil der Reflexion die Messung innerhalb der Meßgenauigkeit nicht mehr falscht.

Das zu untersuchende Pulver und der nicht absorbierende Bezugsstandard (z. B. BaSO_4) befinden sich in 2 Vertiefungen auf einem Metallschlitten und können abwechselnd in den Strahlengang einer Xenon-Hochdrucklampe mit kontinuierlichem Spektrum gebracht werden. Die bestrahlte Schicht wird mit einer Quarzlinse auf dem Spektrographenspalt abgebildet. Die Reflexionspektren beider Stoffe werden mit Hilfe einer Spaltblende übereinander aufgenommen, wobei die vom Vergleichsstandard ausgehende Strahlung von einem rotierenden Sektor meßbar geschwächt wird. Auf den entsprechenden Doppelspektren ergeben die Stellen gleicher Schwärzung in Abhängigkeit von

λ unmittelbar das Verhältnis J'/J'' , dessen Logarithmus gegen $\frac{1}{\lambda}$ aufgetragen das Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Stoffes darstellt.

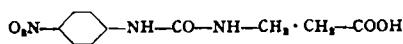
Messungen an K_2CrO_4 unter Variation der äußeren Bedingungen (Einfalls- und Austrittswinkel der Strahlung, Vergleichsstandard, Korngröße des

Pulvers) zeigen, daß die Methode unter geeignet gewählten Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Hauptbande des K_2CrO_4 ist gegenüber der in Durchsicht aufgenommenen um rund 2000 cm^{-1} nach kurzen Wellen verschoben. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die bei der diffusen Reflexion im Mittel durchlaufene Schichtdicke infolge der anomalen Dispersion in der Nähe der Banden nicht von der Wellenlänge unabhängig ist. Das hat zur Folge, daß die Extinktion auf der langwelligen Seite der Bande etwas zu klein, auf der kurzwelligen etwas zu groß wird, so daß die Bande nach kurzen Wellen verschoben erscheint.

Mit abnehmender Korngröße des Pulvers nimmt das Spektrum an Intensität zu und nähert sich schließlich einem Grenzwert, der durch weiteres Zerreiben nicht mehr geändert wird. Die längstwellige Vorbande des K_2CrO_7 erweist sich im Gegensatz zur Hauptbande auch in ihrer Lage als stark abhängig von der Korngröße des Pulvers. Dies weist darauf hin, daß es sich hier um eine Elektronenanregung handelt, bei der gleichzeitig nicht nur Schwingungen des Anions, sondern auch Gitterschwingungen angeregt werden, so daß sich die Intensitätsverteilung innerhalb der Bande und damit auch das Bandenmaximum mit der Krystallitgröße ändern muß. Diese Auffassung wird durch frühere Messungen über die Struktur der Bande bei tiefen Temperaturen bestätigt. Die Methode ist also auch geeignet, spezielle Aussagen über die Eigenschaften verschiedener Banden eines Stoffes zu liefern.

S. PETERSEN, Leverkusen: Über einen neuen Süßstoff.

Es wird über eine neue Gruppe von Süßstoffen berichtet, deren wichtigster der N-4-Nitrophenyl-N'-(ω -carboxyphenyl)-harnstoff ist.

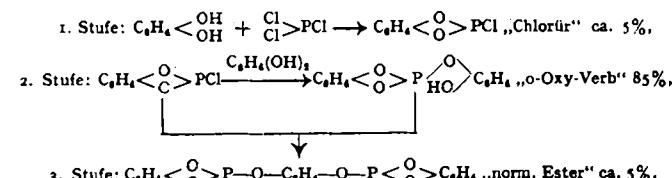


Das Natriumsalz der Säure besitzt etwa die 350fache Süßkraft von Rohrzucker. Bei den zahlreichen Abwandlungen der Moleköl erwies sich nur der entsprechende Thioharnstoff als Süßstoff gleichwertig. Während aber das erstgenannte Produkt physiologisch ebenso harmlos wie Dulcin ist, scheint der Thioharnstoff weniger verträglich zu sein.

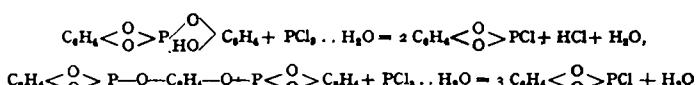
Dienstag Nachmittag

L. ANSCHÜTZ, Maßbach: Über die katalytische Beeinflussung der Komproportionierung von Phosphorigsäure-Derivaten.

Disproportionierungen anorganischer und organischer Verbindungen sind in großer Zahl bekannt. Reaktionen, die im umgekehrten Sinne verlaufen, sind bisher selten beobachtet worden. Vortr. hat vorgeschlagen⁴⁾, Vorgänge der letzteren Art als Komproportionierungen zu bezeichnen. Fast quantitativ verlaufende Komproportionierungen vollziehen sich bei der Umsetzung von Brenzcatechin mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart geringer Mengen von Wasser⁵⁾. Wird H_2O ausgeschlossen, so zeigt die Reaktion nichts Auffälliges. Sie liefert, in siedendem Äther vollzogen, folgendes Ergebnis:



Das Hauptprodukt, die o-Oxy-Verb., krystallisiert aus. Wird nun eine kleine Menge Wasser zugesetzt (etwa $\frac{1}{20}$ Mol H_2O : 1 Mol PCl_5) und etwa 5 h unter Rückfluß gekocht, so verschwindet die o-Oxy-Verb. und die Aufarbeitung liefert „Chlorür“ in 90—95% Ausbeute. Ganz genau so vollzieht sich der Vorgang, wenn man dem Ansatz von vornherein Wasser befügt. Man kommt also zu dem überraschenden Ergebnis, daß kleine Mengen von Wasser eine Reaktion des Phosphortrichlorids in hohem Maße begünstigen. Eine nähere Untersuchung des Vorgangs hat ergeben, daß die Rolle des Wassers darin besteht, folgende beiden Umsetzungen durch Aktivierung des Phosphortrichlorids zu beschleunigen:



Beide Komproportionierungen vollziehen sich auch ohne die katalytische Wirkung des Wassers, aber nur unter sehr energischen Versuchsbedingungen (letztere z. B. im Druckrohr bei 180°).

Wie erklärt sich nun die Aktivierung des Phosphortrichlorids durch Wasser? Bildet sich eine Verbindung $\text{PCl}_5(\text{OH})\text{H}$, die — ähnlich wie PCl_5 — reaktionsfähiger ist als PCl_5 ? Sie könnte katalytisch wirken, wenn ihre Umsetzungsprodukte Wasser abspalten würden, das dann eine neue Molekel PCl_5 aktivieren könnte.

Falls diese Erklärung zutreffend wäre, könnte möglicherweise das Wasser durch Phosphortetrachlorid als Katalysator der Komproportionierung ersetzt werden. Die experimentelle Prüfung, ausgeführt gemeinsam mit Fr.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 443 [1944].

³⁾ Ebenda 76, 218 [1943]; 77, 439 [1944].

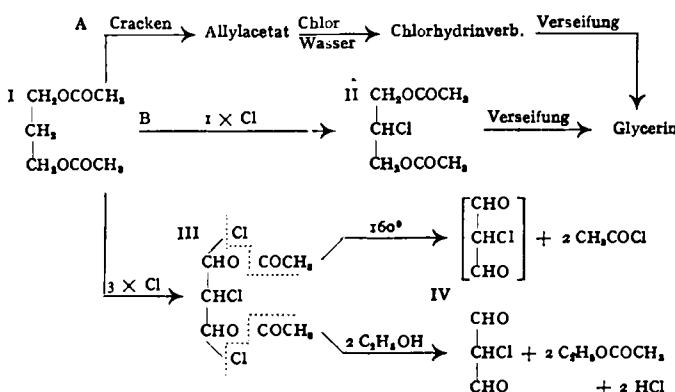
Dr. A. Ohnheiser (unveröffentlicht), hat ergeben, daß dies nicht der Fall ist. Den Grund für das Ausbleiben der Aktivierung des PCl_5 sehen wir darin, daß die Umsetzungsprodukte des PCl_5 unter den eingehaltenen milden Versuchsbedingungen nicht geneigt sind, Chlor abzuspalten, das dann mit dem überschüssigen PCl_5 erneut PCl_5 bilden könnte. PCl_5 selbst ist jedenfalls in siedendem Äther praktisch überhaupt nicht in $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2$ dissoziiert.

Näher als das PCl_5 sollten der angenommenen Verbindung $\text{PCl}_5(\text{OH})\text{H}$ die hypothetischen Addukte niederer Alkohole an PCl_5 stehen, so daß sie eher als Katalysatoren für die Komproportionierung in Frage kommen könnten. In der Tat hat eine gemeinsam mit K. Schneider⁴⁾ vorgenommene Untersuchung gezeigt, daß Methanol, Äthanol und n-Propanol das PCl_5 zu aktivieren vermögen, doch sind sie um etwa eine Größenordnung weniger wirksam als Wasser.

S. OLSEN, Göttingen: Über die Chlorierung des Trimethylenglykoldiacetates.

Vom Trimethylenglykoldiacetat (I), durch Umsetzung von Äthylen mit Formaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure zugänglich, kann man über das durch einen Crackprozeß erhältliche Allylacetat⁵⁾ zum Glycerin gelangen. Bei Chlorierung in Wasser, in Anlehnung an ein Verfahren von Essez u. Ward⁶⁾ geht Allylacetat in ein Gemisch der entsprechenden Chlorhydrin-Verbindungen über, die sich ohne weiteres zum Glycerin versetzen lassen (A). Direkte 1-fache Chlorierung des Trimethylenglykoldiacetates zum Glycerin- β -chlorhydrin- α, α' -diacetat (II), das bei der Verseifung ebenfalls Glycerin ergibt, ist ein zweiter Weg (E). — Vortr. erörtert sodann die sich für die direkte Chlorierung des Trimethylenglykoldiacetates ergebenden theoretischen Möglichkeiten bezüglich des Eintritts des Chlors bei 1-3facher Chlorierung. Dabei wäre u. U. einigen in der Glykolkomponente 2-fach chlorierte Produkte wegen ihrer Beziehungen zum Glycerinaldehyd bzw. Dioxacetone ein besonderer Wert beizumessen. Darauf würden die praktischen Bedingungen der Chlorierung besprochen. Trimethylenglykoldiacetat zeigt sich in der Kälte im Dunkeln, auch nach Zusatz von Benzoylperoxyd, einer Chlorierung nicht zugänglich. Beim Bestrahlen mit Uviolettlicht wird in exothermer Reaktion rasch Chlor aufgenommen, leicht bis zu drei Atome Chlor pro Moleköl. Bei höheren Temperaturen (160—200°) war eine (langsamer verlaufende) Chlorierung auch im Dunkeln möglich. Mit Sulfurylchlorid und Benzoylperoxyd⁷⁾ konnte ebenfalls chloriert werden. Die Natur der Chlorierungsprodukte ist abhängig von der Art und dem Grade der Chlorierung. Im allgemeinen erbrachten die bei höherer Temperatur hergestellten Chlorierungsprodukte günstigere Ausbeuten an Glycerin.

Ein durch Chlorierung bei gewöhnlicher Temperatur hergestelltes Produkt vom ungefähren Chlorierungsgrad 3 (3 gebundene Chloratome) spaltete beim Erhitzen auf 160° spontan Acetylchlorid ab. Nach Kochen des Produktes mit abs. Alkohol gingen bei der anschließenden Destillation mit dem Destillat Essigester und Salzsäure über, während aus dem Rückstand Chlormalondialdehyd (IV) isoliert werden konnte. Diese Befunde rechtfertigen die Formelreihen I → III → IV. Durch Umsetzung des gleichen Chlorierungsproduktes mit Anilin konnte das Monoanilid des Chlormalondialdehyds⁸⁾, durch Umsetzung mit Phenylhydrazin das 1-Phenyl-4-chlor-pyrazol⁹⁾ dargestellt werden.



H. BREDERECK, Heidenheim, Brenz: Zur Darstellung monoalkylierter Dioxybenzole.

In früheren Untersuchungen¹⁰⁾ hatten wir die pH -Abhängigkeit der Methylierung mit Dimethylsulfat bei Purin- und Pyrimidin-Verbindungen festgestellt. Bei der Methylierung eines (wasserlöslichen) Acetylzuckers zeigte sich neben der pH -Abhängigkeit zugleich eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Wasser bzw. Aceton). Die gleichen Erfahrungen ergaben sich bei der Methylierung von α -Methylglucosid. Dabei dienten als Lösungsmittel eine große Zahl der bekannten Lösungsmittel. Nach diesen Erfahrungen wurde die Methylierung von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon untersucht.

¹⁰⁾ Diplomarbeit Brünn 1945, unveröffentlicht.

¹¹⁾ Olsen, Z. Naturforsch. 1, 676 [1946].

¹²⁾ A. P. 1 594 879 v. 22. 11. 1919, ausg. 3.-8. 1926; Chem. Zbl. 1926 II, 1688.

¹³⁾ Vgl. Kharasch u. Brown, J. Amer. chem. Soc. 61, 2142; Chem. Zbl. 1939, II, 3047.

¹⁴⁾ Vgl. Darstellg. aus Mucochlorsäure, Dieckmann u. Platz, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4643 [1904].

¹⁵⁾ Diese Ztschr. 55, 329 [1943].

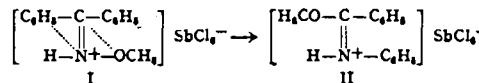
Die direkte Gewinnung der Monomethyläther aus den genannten Phenolen war bisher unbefriedigend. Brenzkatechin lieferte bei pH 8—9 50% Guajakol neben 18% Veratrol. Zusatz wasserlöslicher Lösungsmittel wie Aceton oder Dioxan ändert dieses Ausbeute-Verhältnis nur unwesentlich. Hingegen zeigte der Zusatz von Kohlenwasserstoffen, gechlorten Kohlenwasserstoffen, Aromaten und Hydroaromaten eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Guajakol, die bei Zusatz von Nitrobenzol mit 91% Ausbeute an Guajakol (neben Spuren Veratrol) ihr Optimum erreichte. In gleicher Weise konnte bei Zusatz von Anisol der Monoäther des Resorcins mit 85%, der des Hydrochinons bei Nitrobenzol-Zusatz mit 75% Ausbeute erhalten werden.

Es wird angenommen, daß der bei der Methylierung zuerst entstehende Monoäther sofort durch das Lösungsmittel aufgenommen und so einer weiteren Methylierung entzogen wird. Die bei den einzelnen Lösungsmitteln gefundenen Ausbeute-Unterschiede dürften auf das verschiedene Löslichkeitsverhältnis des Monoäthers zwischen Lösungsmittel und wäßrig/alkalischer Schicht zurückzuführen sein. Möglicherweise spielt auch die Natur des Lösungsmittels eine Rolle.

Aussprache: Freudenberg, Heidelberg: Es ist denkbar, daß die Methylierung eines Acetylzuckers nicht auf einer primären Abspaltung des Acetylrestes und anschließender Methylierung der freigewordenen OH-Gruppen beruht, sondern daß die Methylierung direkt am Acetylzucker erfolgt. Vortr.: Die Ergebnisse der Methylierung bei pH 6—7 sprechen ganz für eine solche Annahme.

W. THEILACKER, Tübingen: Die Beckmannsche Umlagerung bei Oxim-O-äthern.

Während sich O-Äther von Oximen wohl infolge ihrer mangelnden Basizität mit den üblichen Mitteln nicht nach Beckmann umlagern lassen, läßt sich diese Umlagerung am Beispiel des Benzophenonoxim-O-methyläthers mit Antimonpentachlorid in Chloroform erreichen. Bei 0° entsteht in verdünnter Lösung eine Substanz vom Fp. 148°, in konz. eine solche vom Fp. 186°. Beide sind nicht SbCl_5 -Addukte, sondern Salze der Hexachlorantimonsäure, die erstere das des Benzophenonoxim-O-methyläthers (I), das letztere das des N-Phenyl-benzimino-methylesters (II).

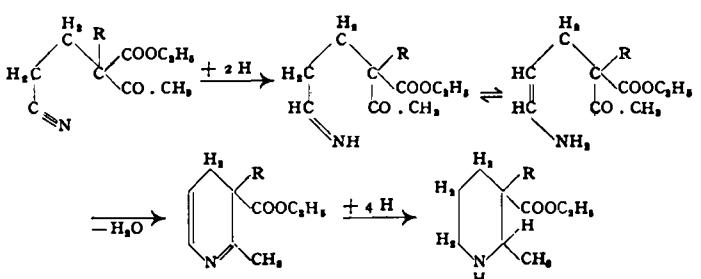


Diese Salze lassen sich leicht aus Benzophenonoxim-O-methyläther bzw. N-Phenyl-benzimino-methylester in konz. Salzsäure bei 0° mit der berechneten Menge Antimonpentachlorid darstellen. Erhitzt man I einige Zeit in Chlorbenzol auf 110°, so krystallisiert beim Abkühlen der größere Teil der Substanz als reines II aus. Damit ist bewiesen, daß die O-Äther von Oximen sich glatt nach Beckmann umlagern lassen, wenn es gelingt, Salze oder salzartige Verbindungen mit diesen sehr schwach basischen Verbindungen herzustellen. Bemerkenswert ist, daß sich in diesem Falle das primäre Produkt der Beckmannschen Umlagerung, die Iminostufe, fassen und gut charakterisieren läßt. Die glatte Umwandlung I → II beweist, daß die Beckmannsche Umlagerung auch bei Salzen stattfindet, wobei der Säurerest sich nicht an der Umlagerung beteiligt, da im vorliegenden Falle lediglich die OCH_3 -Gruppe wandert.

H. HENECKA, Wuppertal-Elberfeld: Neue Synthesen, ausgehend von Michael-Addukten von β -Dicarbonyl-Verbindungen.

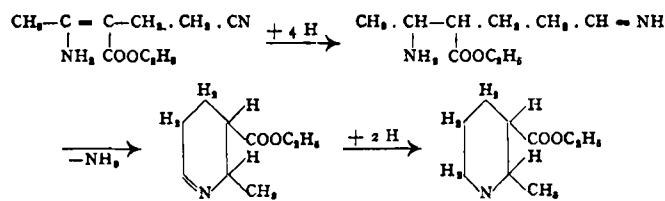
Die durch die moderne Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren in größerer Menge leicht zugänglich gewordenen reaktionsfähigen Monomeren, insbesondere α, β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen, wurden durch Michael-Addition an Verbindungen mit aciden Methylen-Gruppen umgesetzt zu Zwischenprodukten, die leicht weiter abgewandelt werden können. Nach Schilderung des Mechanismus der Michael-Addition als Reaktion der Carbeniat-Grenzform beispielsweise einer β -Dicarbonyl-Verbindung mit der mesomeren polarisierten Grenzform einer α, β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung werden zwei neue synthetische Methoden beschrieben und zwar:

a) Synthese von Piperidin-Derivaten: Durch geeignete Wahl der Addenden kann man leicht in größerer Anzahl Derivate des δ -Ketocapronitrils, des 1-Cyan-pentanon-(4), herstellen, die bei der katalytischen Hydrierung (Katalysator: Nickel auf Fullererde; 80-120°; 100-150 atü H_2 -Druck) übergehen in Derivate des Piperidins. So erhält man durch Addition von Acrylnitril an einen α -Alkyl-acetessigester ein Addukt, das bei der Hydrierung übergeht in 2-Methyl-5-alkylpiperidin-5-carbonester. Für den Reaktionsablauf wird folgender Mechanismus wahrscheinlich gemacht:



Die Tatsache, daß bei dieser Hydrierung die Nitril-Gruppe zuerst angegriffen wird, spricht dafür, daß diese Hydrierung nach einem radikalischen Mechanismus verläuft, da bei einem polaren Mechanismus die CO-Gruppe ihres höheren elektromagnetischen Effekts wegen zuerst in Reaktion treten würde; das zweite π -Elektronenpaar der Nitril-Gruppe ist also leichter entkoppelbar und damit aktivierbar als das π -Elektronenpaar der Carbonyl-Gruppe.

Stellt das 1-Cyanpentanon-(4)-Derivat einen noch enolisierbaren β -Ketocarbonsäureester dar, wie beim α -(β -Cyanethyl)-acetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, so unterliegt nunmehr die Carbonyl-Gruppe über das reaktionsfähige Enol zuerst der Hydrierung, so daß kein Piperidin-Derivat mehr entsteht. Aber auch in diesen Fällen gelingt die Hydrierung zum Piperidin-Derivat dadurch, daß man das noch enolisierbare Zwischenprodukt zuvor durch Einwirkung von Ammoniak in den zugehörigen β -Aminocrotonatsäureester überführt; hieraus entsteht dann bei der Hydrierung unter Abspaltung von Ammoniak das erwartete Piperidin-Derivat:



Nach einer ähnlichen Reaktionsfolge konnte aus Glutardinitril das Piperidin selbst, und aus Acetimino-diaceetonitril nach entsprechender Aufarbeitung Piperazin erhalten werden.

b) Synthese von Terpen-Derivaten: Durch Addition von Methyl-vinylketon an α -Isopropyl-acetessigester gelangt man zum 3-Isopropyl-heptan-2,6-dion-3-carbonester. Bei der Cyclisierung dieses 1,5-Diketons nach Blaise¹⁰) gelangt man zu dem 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonester-(4), aus dem bei der Behandlung mit 95%iger Schwefelsäure bei 120° das Δ_1 -p-Menthens-3-on, das Piperiton, entsteht; durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali gelangt man vom 3-Isopropyl-heptan-2,6-dion-3-carbonester direkt mit 85% Ausbeute zum Piperiton.

Auf einem ähnlichen Wege konnte aus dem Addukt von Isopropenylmethyl-keton an Isobutyrylessigester, dem 2,6-Dimethyl-octan-3,7-dion-4-carbonester, das Δ_1 -p-Menthens-2-on (Carvenon) erhalten werden.

WALTRAUD SCHÄFER, Helmstedt: Verfahren zur Berechnung von Destillationskolonnen^{10a}).

Zur serienmäßigen Berechnung der theoretischen Bodenzahl einer Destillationskolonne (Bodenkolonne, bzw. der Anzahl der Austauscheinheiten einer Füllkörperkolonne) — wie sie z. B. bei der Planung oder bei der laufenden Kontrolle der Wirkksamkeit jeder technischen oder laboratoriumsmäßigen Anlage notwendig ist — wird eine neue nomographische Methode angegeben, die mit Hilfe von zwei Nomogrammen und zwei Diagrammen im Bruchteil einer Minute die theoretische Bodenzahl (bzw. Austauschzahl) für beliebige Ausgangs- und Endkonzentration und beliebiges Rücklaufverhältnis zu bestimmen gestattet.

Aus einem Nomogramm mit drei Leiterträgern, das nach der Bodenzahl-Konzentrationskurve nach Stage-Schultze für unendliches Rücklaufverhältnis angelegt wurde, wird durch Legen einer Geraden durch Ausgangs- und Endkonzentration die Mindestbodenzahl n_{\min} ermittelt.

Ein Diagramm, in das die zu verschiedenen Anreicherungen bei einem mittleren Rücklaufverhältnis R' benötigten Bodenzahlen eingetragen sind, liefert für die vorgegebenen Konzentrationen die mittlere Bodenzahl n' .

Das Mindestrücklaufverhältnis R_{\min} , bei dem die betreffende Trennung noch eben mit nahezu unendlicher Bodenzahl zu erzielen wäre, erhält man aus einem zweiten Diagramm, dessen Kurvenscharen für R_{\min} unter Berücksichtigung des Verlaufs der Gleichgewichtskurve in den verschiedenen Konzentrationsbereichen berechnet wurden. Ein zweites Nomogramm mit drei geraden, senkrechten Leiterträgern liefert die gesuchte Bodenzahl n in zwei Schritten. — 1. Verbinden des Punktes $R'-R_{\min}$ auf der rechten Außenskala mit dem Punkt $n'-n_{\min}$ auf der linken Außenskala ergibt einen Zapfenpunkt auf der Mittelleiter. — 2. Eine Gerade durch diesen Punkt und den Punkt $R-R_{\min}$ gibt auf der n -Skala den Punkt $n-n_{\min}$, also, da n_{\min} aus dem ersten Nomogramm bekannt ist, die Bodenzahl n .

Die drei ersten Tafeln müssen für jedes Gemisch vorliegen, das Bestimmungsnomogramm für n , das auf dem hyperbolischen Zusammenhang zwischen Bodenzahl und Rücklaufverhältnis, den schon Rose und Fischer verwendeten, aufgebaut ist, kann für alle Gemische verwendet werden. In der demnächst erscheinenden Sammlung dieser Tafeln für die verschiedenen Gemische sind die am häufigsten benötigten Konzentrationsbereiche vergrößert und mit besonders übersichtlicher Teilung versehen, um die Genauigkeit und Schnelligkeit der Bestimmung noch zu erhöhen.

Für Einzelbestimmungen der Boden- oder Austauschzahlen, für die sich die Anlage der 4 Tafeln nicht lohnt, wird auf die bekannten Berechnungsverfahren von McCabe-Thiele, Smoker, Thormann, Igisch u. a. m. hingewiesen.

^{10a} Bul. Soc. chim. France, [4], 3, 418 [1908]

^{10b} Vgl. diese Ztschr. B, 19, 281 [1947].

Ausführlicher wird ein neues Approximationsverfahren nach Juilz¹¹ erörtert. Trägt man die Gleichgewichtskurve nicht, wie üblich, in ein x, y -Diagramm (x = Flüssigkeitskonzentration; y = Dampfkonzentration), sondern in ein $(\frac{x}{1-x}, \frac{y}{1-y})$ -Diagramm, so verläuft sie über weite Strecken in mittleren bis hohen Konzentrationsbereichen geradlinig. Dadurch werden die sehr bequemen rechnerischen Berechnungsverfahren, denen eine Geradenapproximation der Gleichgewichtskurve zugrundeliegt, mit kleinen Ergänzungen auch auf diese Konzentrationsbereiche anwendbar.

G. BRINKMANN, Leverkusen: Chemischer Charakter und katalytisches Verhalten von Aktivkohle.

Aktivkohle ist nicht neutral, sondern hat meist basische Eigenschaften, kann aber auch sauren Charakter zeigen. Man führt dies auf Oberflächenverbindungen zurück (Schilow). Die Sorption von anorganischen starken Säuren beruht auf einer Reaktion der basischen Gruppen der Aktivkohleoberfläche, die sich in Gegenwart von H_2O wie OH-Gruppen verhalten, mit den H-Ionen der Säure. Die Anionen werden an den positiven Gitterstellen angelagert, an denen die basischen Gruppen lokalisiert waren. Die Auffassung der Sorption als Ionenaustauschreaktion wird gestützt durch die Arbeiten von L. Lepin und G. Strachowa, die zeigten, daß die Isotherme der Sorption von Schwefelsäure an aktivierter Zuckerkohle einen linearen Verlauf aufweist. In eigenen Untersuchungen konnten die Ergebnisse von Lepin und Strachowa auch bei aschehaltigen Industriekohlen bestätigt werden. Die Alkalität der anorganischen Bestandteile stört den Sorptionsvorgang nicht oder unwesentlich. Abweichungen bei geringen Endkonzentrationen (unterhalb etwa 0,006 n) können auf hydrolytische Erscheinungen zurückgeführt werden. Im zeitlichen Ablauf des Sorptionsvorganges kommen Eigenheiten der Porenstruktur zum Ausdruck. Es konnte festgestellt werden, daß auch die Isotherme der Sorption von Alkalihydroxyd durch Aktivkohle mit saurem Charakter im wesentlichen einen linearen Verlauf zeigt im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren (Fr. Pankel, Dubinin u. Sauerina). Vielfach kommen auf Aktivkohlen basische und saure Gruppen nebeneinander vor; sie können unabhängig voneinander bestimmt werden.

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Aktivkohle als positive Elektrode in galvanischen Elementen wurde das katalytische Zersetzungsvermögen von Aktivkohle für H_2O_2 eingehend studiert, die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von verschiedenen Faktoren wie Korngröße, Temperatur, Konzentration des H_2O_2 , H-Ionenkonzentration und chemischer Charakter der Oberfläche wurde untersucht. Als Maß für die katalytische Aktivität einer Aktivkohle wurde die Halbwertszeit der unter bestimmten Bedingungen ablaufenden Zersetzungreaktion von H_2O_2 eingeführt, die aus einer logarithmischen Darstellung der Zersetzungskurve graphisch ermittelt wird.

Eine große Zahl von Untersuchungen an verschiedenen Aktivkohlen führte zu folgendem Ergebnis: Die katalytische Aktivität gegenüber H_2O_2 ist nicht abhängig von der Adsorptionskapazität der Aktivkohle, sie wird bestimmt durch den chemischen Charakter ihrer Oberfläche. Sie steigt mit der Zahl der basischen Gruppen, mit zunehmender Anzahl der sauren Gruppen nimmt sie ab. Bei Aktivkohlen, die keine sauren Gruppen tragen, ist die katalytische Aktivität ein Maß für die Belegung der Oberfläche mit basischen Gruppen. Hier wird der Zusammenhang erkennbar, der zwischen dem Zersetzungsvermögen einer Aktivkohle für H_2O_2 und ihrer elektromotorischen Wirksamkeit besteht, da die basischen Gruppen auch für die Ausbildung des Potentials der Kohleelektrode maßgebend sind.

Es läßt sich zeigen, daß auch bei anderen katalytischen Prozessen der chemische Charakter der Oberfläche von Aktivkohle eine Rolle spielt, so bei der durch Aktivkohle katalysierten Autoxydation von Stannochlorid und von Kaliumurat (untersucht von E. C. Larsen u. J. H. Walton), bei der Entfernung von H_2S aus Industriegasen mittels Aktivkohlekontakte, bei der Übertragung von Sauerstoff auf Metalle durch Aktivkohle. Bei der katalytischen Oxydation von Ameisensäure in Gegenwart von Aktivkohle konnte ein Einfluß des chemischen Charakters ihrer Oberfläche nicht nachgewiesen werden.

Aussprache: W. Fischer, Hannover: Sind die OH-Gruppen auch anders nachweisbar? Vortr.: Man kann sie durch andere negative Gruppen von der Oberfläche abdrängen und sie in Lösung nachweisen. A. Kutzelnigg, Homberg: weist auf die katalytische Oxydation von Kaliumferrocyanid-Lösungen durch Kohle hin und erwähnt die Zersetzung von H_2O_2 beim Chromoxyd-Katalysator, für die vielleicht ein ähnlicher Mechanismus denkbar ist.

R. JAECKEL, Clausthal-Zellerfeld: Hochvakuumpumpen und Hochvakuumtechnik.

Die vakuumtechnischen Verfahren lassen sich nach der Art der angewandten Methoden und der Mittel zur Erzeugung des Vakuums auf vier Druckbereiche verteilen. Im Bereich zwischen 760 und 80 Torr gehen die in der Chemie allgemein angewandten Destillations-, Eindampf- und Trockenprozesse vor sich, bei denen Kolbenpumpen und Dampfstrahlsauger verwandt werden. In dem Bereich zwischen 80 und 5 Torr werden Spezialdestillationen, (Feintrocknen (z. B. von Milchpulver), Abdampfen von Lösungsmitteln, Eindringen von Fruchtsäften) durchgeführt. Bereits in diesem Druckbereich zeigt sich die Überlegenheit der Gasballastpumpen zur Vakuumherzeugung.

Von besonderem Interesse sind die anschließenden Bereiche niedriger Drucke, in denen das Ausland, insbesondere die USA., verfahrenstechnisch einen erheblichen Vorsprung vor uns hat. Für den Bereich von 5 bis 10^{-2} Torr kommen vor allem die Verfahren der fraktionierten Destillation mit rotierender Kolonne, das Feinstrocknen von tierischen und pflanzlichen Substanzen, und die Gefriertrocknung in Frage. Es werden Gasballastpumpen und Öldampfstrahlsauger angewandt. Das eigentliche Hochvakuum zwischen 10^{-2} und 10^{-4} Torr hat insbesondere Bedeutung für das Verfahren der Molekulardestillation, bei dem vor allem Öldiffusionspumpen verwandt werden.

Bei der Gefriertrocknung^{10b)} werden empfindliche Substanzen zunächst durch Absaugen des Dampfes im Vakuum eingefroren und ihnen dann das Wasser durch Sublimation im Vakuum bei Temperaturen von -60° und Drucken von 0,1 bis 0,01 Torr entzogen. So konserviert können sie im trockenen Zustand bei normaler Temperatur unter Vakuum aufbewahrt werden.

Durch Molekulardestillation erzielt man auch bei solchen Stoffen noch eine ausreichende Destillationsgeschwindigkeit, die bei höheren Drucken — das bedeutet höhere Temperaturen — nicht mehr beständig sind. Der Trennfaktor ist schlecht, da die Verdampfung vorzugsweise aus den obersten Schichten des Flüssigkeitsfilms erfolgt, wodurch sich eine verschiedene Konzentration innerhalb des Filmes einstellt. In USA. werden daher mit Vorteil Molekulardestillationsanlagen gebaut, bei denen die Verdampferfläche schnell rotiert. Dadurch wird aus einem unten stehenden Ölumpf ein dünner Flüssigkeitsfilm längs der Verdampferfläche emporgerissen, der außerdem gut durchmischt wird. Die Anlagen werden bis zu einer Größe von 300 bis 1000 kg stündlichem Durchsatz gebaut. Sie dienen vor allem zur Destillation von Mineralölen, Vitaminkonzentraten, Weichmachern und zur Desodorisierung von pflanzlichen Ölen.

Die Gasballastpumpen sind eine besondere von *W. Gaede* angegebene Art von rotierenden Ölluftpumpen, die insbesondere das Absaugen von Dämpfen gestatten.

Für die Oldiffusionspumpen sind die verschiedensten Treibmittel angeboten worden, die eine steile Dampfdruckkurve haben, bei der Temperatur der Kühlfläche flüssig und thermisch und chemisch beständig sein müssen. Silikone sollen sich durch besondere thermische und chemische Beständigkeit auszeichnen. Bei den Fraktionsoldiffusionspumpen erfolgt eine Reinigung des Treibmittels durch Destillationsprozesse innerhalb der Pumpe, so daß diese Pumpen selbst gegen längere dauernde Lufteinbrüche unempfindlich sind und diesbezüglich den Quecksilber-Diffusionspumpen nahe kommen.

Mittwoch Vormittag:

P. BAUMANN, Marl: Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren^{10c}).

Vortr. berichtet über ein Verfahren zur Erzeugung von Acetylen und Wasserstoff durch elektrothermisches Spalten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, das bei der Badischen Anilin- und Sodaefabrik in Oppau entwickelt wurde und bei den Chemischen Werken Hüls in Marl großtechnisch angewandt wird.

In einem Flammbogenofen, der aus dem Stickoxydofen von *Schönherr* entwickelt wurde, werden Lichtbögen von 7000 kW Leistung bei 850—900 A und 7800 V Gleichstrom erzeugt. Die heißen, den Flammbojen verlassenden Gase werden unmittelbar hinter dem Flammbojen mit Wasser auf 150° abgeschreckt. Die Reaktion im Flammbojen selbst beträgt etwa $1/1000$ sec. Es gelingt hierbei, 50—60% der zugeführten elektrischen Leistung in chemische Energie umzusetzen. Je nach dem im Lichtbogen verarbeiteten Gasen entsteht ein 13—16% Acetylen und etwa 50% Wasserstoff enthaltendes Lichtbogen-gas, das anschließend in die einzelnen Komponenten getrennt wird.

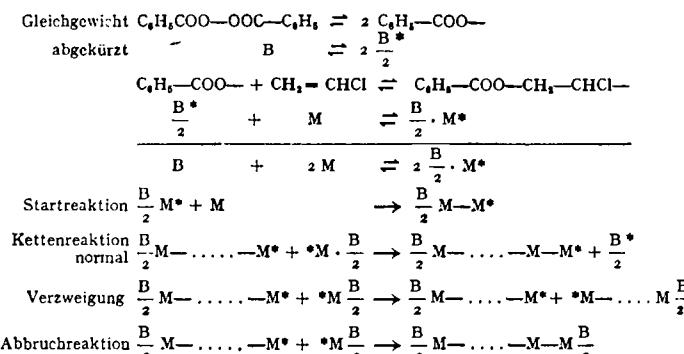
Der Energieaufwand auf Acetylen bezogen, beträgt pro kg Acetylen + Homologe $8\frac{1}{2}$ –11 kWh. Schreibt man den im Lichtbogen gebildeten Wasserstoff den Kohlenwasserstoffen gut mit der Kohlensmenge, die man aufwenden müßte, um diesen Wasserstoff über Wassergas zu erzeugen, so beträgt der Kohleverbrauch pro kg Acetylen im Lichtbogen 2,3–4,4 kg.

F. ZOBEL, Marl: *Die Chemie des Lichtbogenacetylens^{10b}.*
 Der Vortrag schließt an das vorstehende Referat an und beschreibt zu-
 nächst die Aufarbeitung des komplizierten Lichtbogengasmisches auf reines
 Acetylen. Das Acetylen wird mit dem für den vorliegenden Zweck billigsten
 und selektivsten Lösungsmittel, Wasser, unter 18 Atm. aus dem Lichtbogengas
 herausgelöst und durch Ausgasen aus dem Wasser in 98%iger Form gewonnen.
 Im Gegensatz zum Carbidacetylen enthält das Lichtbogenacetylen nur or-
 ganische Verunreinigungen, in der Hauptsache höhere Acetylenhomolo-
 gien, wie Methylacetylen, Vinylacetylen, Diacetylen und Homologe und auch
 Triacetylen. Von diesen stark ungesättigten Verbindungen hat sich bisher das
 Diacetylen als die unangenehmste erwiesen, da es infolge seiner stark endo-
 thermen Eigenschaften bei der Reindarstellung leicht explosionsartig zerfällt
 und außerdem von allen Begleitern in der größten Menge auftritt. Die Rei-
 nigung des Lichtbogenacetylens von diesen höheren Acetylenhomologen
 kann durch Ölwasche und anschließende Schwefelsäurebehandlung erfolgen,
 neue dings auch durch Tieftkühlung des konzentrierten Lichtbogenacetylens
 auf -80°, wobei die höheren Acetylenhomologen für sich flüssig gewonnen
 werden und dann einer weiteren Verarbeitung zur Verfügung stehen.

Vortr. beschreibt eine Reihe von Reaktionen, die mit dem Diacetylcyan bereits durchgeföhrt wurden und durchwegs viel leichter gehen als mit Acetylen, z. B. die Anlagerung von Hydroxyl- und Carbonyl-Verbindungen.

E. JENCKEL und HILDEGARD ECKMANS, Aachen: Zur Polymerisationskinetik des Vinylchlorids.

Es wurde die Blockpolymerisation des flüssigen Vinylchlorids in abgeschmolzenen Ampullen bei 50° untersucht. Das Vinylchlorid polymerisiert zunächst sehr langsam, dann schneller — bezüglich des Reaktionsschemas schließen wir daraus auf Kettenverzweigung — und erst über 70 bis 80% Umsatz wieder langsamer. Bis zu diesem Prozentsatz lässt sich der Umsatz u mit der Zeit t durch $u = (at^{-1}) \cdot b$ wiedergeben, wobei a proportional der Wurzel aus der Katalysatorkonzentration (hier Benzoylperoxyd) zunimmt, während b davon unabhängig ist. Wir vermuten daher ein vorgelagertes Dissoziationsgleichgewicht des Peroxyds. Das Molekulargewicht, bestimmt aus der Viskosität der Lösung nach Staudinger, beträgt nach wenigen Prozent Umsatz 25 000 bis 40 000 unabhängig von der Zeit und auch von der Katalysatorkonzentration; das Peroxyd greift also in Kettenwachstum und Abbruch in gleicher Weise ein. Wir kommen so zu folgendem Reaktionsschema:



Die Beobachtungen lassen sich kinetisch berechnen, wenn man ferner die Zunahme an wachsenden Kettenenden aus der Keimbildung gleich der Abnahme durch Abbruch setzt, eine Näherung, die für ruhig ablaufende Kettenreaktionen üblich und berechtigt ist. Ein Spaltungsgleichgewicht des Peroxyds wird auch von *Karash* auf Grund von präparativ-organischen Erfahrungen vermutet.

Weitere Beobachtungen: Das flüssige Vinylchlorid trübt sich erst nach 1-2% Umsatz. Die Zeitdauer hierfür ist im Einklang mit dem Reaktionsschema etwa ungefähr proportional der Wurzel aus der Katalysatorkonzentration. Es ließ sich zeigen, daß Luftsauerstoff die wachsenden Ketten vorzeitig abbricht, so daß diese aus dem Vinylchlorid nicht unter Trübung ausfallen können. — Die letzten 1—2% Vinylchlorid polymerisieren auch nach sehr langen Zeiten nicht. Im restlichen Monomeren reichert sich aus dem Polymerisat abgespaltene Salzsäure an, die analytisch nachweisbar ist und die Polymerisation hemmt. — Orientierende Versuche über die Wirkung von Zusätzen ergaben: Kein wesentlicher Einfluß bei chemisch indifferenten Stoffen, wie gesättigten Kohlenwasserstoffen, gesättigten Carbonsäuren, Äther, Aceton, Verzögerung bei Reduktionsmitteln, wie Alkoholen, Aminen, Vinyl-Derivaten, Phenol und bei Salzsäure, Halogenen, Permanganat.

Aussprache: G. V. Schulz, Mainz: weist darauf hin, daß der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus nicht die Möglichkeit einer Übertragungsreaktion, d. h. eines Kettenabbruchs unter Bildung eines neuen Keims berücksichtigt.

*K. HAMANN, Krefeld: Polymerisation der *a*-Cyansorbinsäure durch Alkalien, ein neuer Typ der Polymerisation.*

Die *a*-Cyanosorbinsäure läßt sich durch Kondensation von Crotonaldehyd mit dem Natriumsalz der Cyanessigsäure in wässriger Lösung erhalten^{11).} Die Reaktion findet im alkalischen Bereich statt und zeigt bei einem pH von 11 ein Maximum der Ausbeute. Die *a*-Cyanosorbinsäure läßt sich mit Alkoholen verestern. Diese Ester polymerisieren überraschenderweise in Gegenwart von alkalischen Stoffen zu hochmolekularen Produkten^{12).}

Als Katalysatoren für diese Umsetzung kommen organische Basen, Alkoholate, Alkalien in wässriger Lösung oder fester Form in Frage. Die Polymerisation kann als Blockpolymerisation oder als Emulsionspolymerisation durchgeführt werden. Im ersten Falle entstehen vorwiegend harzartige, spröde, im zweiten Falle elastische Polymerisationsprodukte.

Ähnlich den Estern der *a*-Cyansorbinsäure reagieren Verbindungen des gleichen Typs, d. h. solche Verbindungen, die ein Butadien-Gerüst, das einseitig durch negativierende Gruppen substituiert ist, besitzen. Die Neigung zur alkalischen Polymerisation nimmt zu mit der Stärke der negativierenden Gruppen, wie folgende Reihe zeigt:

1. Crotylidienmalonester 2. Crotylidienacetessigester
 3. Crotylidencyanessigester 4. Crotylidienmalondinitril

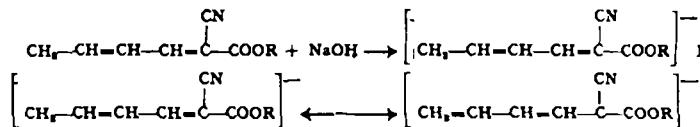
^{10b)} Vgl. diese Ztschr. B 19, 36 [1947].

^{10c)} Demnächst ausführlich in Teil B dieser Ztschr.

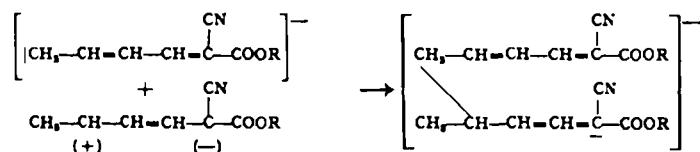
Diese neuartige Reaktion kann als Michael-Addition gedeutet werden, da die Moleköl der Ester der α -Cyanosorbinsäure und verwandter Verbindungen sowohl eine aktivierte Methyl-Gruppe als auch eine additionsfähige Doppelbindung enthält. Die Nitril- und Carbonester-Gruppe polarisieren die Butadien-Bindung, erhöhen dadurch die Reaktionsfähigkeit dieser Bindung und machen die endständige Methyl-Gruppe der Estermoleköl kondensationsfähig. So lassen sich die Ester der α -Cyanosorbinsäure, wie in Zusammenarbeit mit Coenen gefunden und später von Wittig bestätigt wurde, an der endständigen Methyl-Gruppe mit Aldehyden kondensieren¹³⁾.

Der erste Schritt besteht wahrscheinlich im Sinne einer Michael-Addition in der Anlagerung der aktivierte Methyl-Gruppe einer Estermoleköl an das additionsbereite Doppelbindungssystem einer zweiten Moleköl. Die Addition kann in 1,2- oder in 1,4-Stellung erfolgen. Das Letztere ist auf Grund von Arbeiten von Vorländer¹⁴⁾ wahrscheinlicher.

Durch die Wirkung des basischen Katalysators entsteht aus der Estermoleköl unter Abdissoziation eines Protons ein Anion, das mesomer ist.



Dieses unter der Einwirkung des Alkalins entstandene Anion lagert sich in seiner Carbenat-Form mit seinem einsamen Elektronenpaar ein in die Oktettlücke der polarisierten Doppelbindung einer weiteren Moleköl.



Diese enthält wieder ein anlagerungsfähiges Elektronenpaar, so daß Polymerisation eintritt. Die alkalische Polymerisation zeigt Merkmale einer echten Polymerisationsreaktion. Die Kettensbildung erfolgt unter dem Einfluß eines alkalischen Katalysators unter Abdissoziation eines Protons. Das hierbei entstehende Anion in seiner Carbenat-Struktur kann als Polymerisationskeim angesprochen werden. Die Wachstumsreaktion erfolgt durch fortlaufende Addition und kann als Ionenkettenpolymerisation aufgefaßt werden. Der Kettenabbruch erfolgt möglicherweise durch die Addition eines Protons.

Verbindungen mit einer aktiven Methylen-Gruppe beeinflussen die alkalische Polymerisation¹⁵⁾. Sie erhöhen die Polymerisationsgeschwindigkeit und bewirken eine Erniedrigung des Molekulargewichtes der erhaltenen Polymerate. Die Größe dieser Änderung hängt ab von der Stärke der negativierenden Gruppen in der zugesetzten Methylen-Verbindung. Die für diese Änderung der Geschwindigkeit der Polymerisation und der Erniedrigung des Molekulargewichtes gefundenen Zahlen können als Maß für die Aktivität von Methylen-Gruppen dienen. Es ist auf diese Weise vielleicht möglich, einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Reaktionsfähigkeit aktiverter Methylen-Gruppen zu finden.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten: Eine neue Synthese von Aldehyden und deren Derivaten, ausgehend von Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Mittels einer neuen, im Jahre 1938 gefundenen Reaktion lassen sich durch katalytische Anlagerung von je einer Moleköl Kohlenoxyd und Wasserstoff Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen in die um ein C-Atom höheren Aldehyde überführen, Äthylen z. B. in Propanal. Die Anlagerung verläuft in Spuren schon bei gewöhnlichem Druck, oberhalb 100 At. sehr schnell. Die Temperaturen liegen zwischen 50° und 200°, an Kobalt optimal für Äthylen bei rund 115° und für höhere Olefine bei etwa 130°–150°. Als katalytisch wirksam hierfür haben sich bisher nur Kobalt und Eisen erwiesen. Unbeständige Carbonylwasserstoff-Verbindungen dieser beiden Metalle sind als die eigentlichen Katalysatoren anzusehen. Daher können Kobalt oder Eisen in einer beliebigen, für die Carbonylbildung reaktionsfähigen Form vorliegen, z. B. als reduzierte Metalle, als Hydrierungskatalysatoren oder als Verbindungen, welche sich zu feinverteiltcm Metall zersetzen. Vorgebildete Carbonyle von Kobalt oder Eisen bewirken die Synthese bei den gleichen Temperaturen und mit den gleichen Ausbeuten wie die festen Metalle, jedoch schon bei geringeren Drücken, z. B. bei 20–40 At. Gemische von Olefinen mit Kobalcarbonyl reagieren mit Wasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis unter Aldehyd-Bildung. Verringerung des Umsatzes nach vorübergehender Temperaturniedrigung läßt auf Kettenreaktion schließen. Zur praktischen Durchführung der Synthese kann man verwenden homogene Lösungen von Carbonylen oder körnigen, fest angeordneten Katalysator oder pulverförmigen Katalysatoren in Suspension, letztere aufgeschlämmt unmittelbar in den Olefinen oder in inerten Hilfslösigkeiten. Behandelt man eine derartige Suspension mit Wassergas unter Druck, so ist die Aldehyd-

Bildung in 15–20 min beendet. Aus unvermeidlichen Sekundärreaktionen entstehen über Aldolkondensationen Dimer, Trimer usw., aus Äthylen in geringer Menge primär auch Diäthylketon, besonders unterhalb von 100°. Hydrierung von Olefin oder Aldehyd tritt nennenswert nicht ein. Aus Äthylen und Wassergas wurden 75% d. Th. an Propanal erhalten. Höhere Olefine gaben weniger Sekundärprodukte. Besonders glatt gelingt die Überführung der Olefine in Alkohole. Fettalkohole aller Moleköl-Größen lassen sich, auch in technischem Maßstabe, sehr rein und mit der hohen Ausbeute von 85% gewinnen, z. B. aus den Olefinen der Fischer-Tropsch-Synthese, wobei die Aldehyde ohne Isolierung derselben am gleichen Kobaltkatalysator hydriert werden können. Da die Anlagerung an beiden Enden der Doppelbindung erfolgen kann, so liefern unsymmetrische Olefine zwei isomere Aldehyde, je nach der Olefinstruktur in wechselnden Mengenverhältnissen. Sterische Verhältnisse, wie Verzweigung oder Ringbildung, können die Bildung des einen Isomeren bzw. die Anlagerung an beiden Stellen erschweren oder ganz verhindern. Isobutylene gab z. B. nur 3-Methylpentanal. Zahlreiche neue Aldehyde und deren Derivate, wie Alkohole, Ester, Säuren, Acetale, Aldolkondensate, wurden hergestellt z. B. aus Kautschuk, Leinöl, mono- und bicyclischen Terpenen, Cyclopolycenen, Geraniol, Diisobutylene, Ölsäure, synthetischen Schmierölen, Erdölkohlenwasserstoffen und deren Krackprodukten usw. Aus Kohlenwasserstoffen der Fischer-Tropsch-Synthese konnten aliphatische Aldehyde in lückenloser Reihe aller Molekölgrößen von C₄ bis etwa C₁₄ dargestellt werden und aus diesen zahlreiche Derivate, insbesondere Fettalkohole und Fettsäuren für Sulfonate und Seifen, ferner verzweigt-kettige Alkohole, extrem tiefstockende Estergemische, hochmolekulare Wachse, trocknende Öle usw. Die technische Anwendung der neuen Synthese ist im In- und Ausland in Angriff genommen.

Oberhalb von 200° wurde aus Äthylen und Wassergas an einem Kobaltkupfer-Katalysator bei 150 At. neben Äthan in glatter Reaktion unmittelbar Propylalkohol erhalten.

Acetylen reagierte analog wie Olefine, jedoch schon bei sehr viel niedrigeren Drucken. Aus Acetylen und Wassergas wurden an Kobalt bei 10 At. und 140–150° rund 120 g flüssige Produkte je m³ erhalten, vorwiegend ungesättigte und höhermolekulare Sekundärprodukte.

J. W. COOK, Glasgow: Die Oxydation mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Osmiumtetroxyd.

Die chemische Beständigkeit und Wasserslöslichkeit krebserregender Kohlenwasserstoffe ließ die Annahme zu, daß durch Oxydation Derivate entstehen, die die eigentlichen Krebsreger sind. Es konnten hauptsächlich Phenole erhalten werden. Sie entstehen vermutlich durch Dehydrierung von Dioxy-dihydro-Verbindungen, wie sie in der Tat auch im Falle des Naphtalins und Anthracens isoliert werden konnten. So gibt Naphtalin optisch aktives 1,2-Dihydronaphtalin-1,2-diol und Anthracen gibt entweder optisch aktives oder racemisches 1,2-Dihydroanthracen-1,2-diol. Beide Substanzen haben *cis*-Konfiguration. Es ist bemerkenswert, daß die biochemische Oxydation anderer Stellen angreift als auf Grund unseres bisherigen Wissens anzunehmen war. Um diese biochemische Oxydation zu reproduzieren hat der Vortr. mit R. Schoental¹⁶⁾ die Einwirkung von Osmiumtetroxyd und Pyridin unter den von Crige, Marchand und Wannowius¹⁷⁾ für die Umwandlung von Phenanthren in *cis*-9,10 dihydrophenanthren-9,10-diol beschriebenen Bedingungen studiert. Untersucht wurden Chrysene, Pyren, 1,2-Benzanthracen, 9,10-Dimethyl-, 5,8,10-Trimethyl- und 5,6,9,10-Tetramethyl-1,2-benzanthracen, 1,2,5,8-Dibenzanthracen, 20-Methylcholanthren und 3,4-Benzpyren. Es bildeten sich in allen Fällen Osmiumtetroxyd-Pyridin-Additionsprodukte in guter Ausbeute. Hydrolyse gibt Diole, die durch Dehydrierung und Methylierung der entstehenden Mono-oxy-Verbindungen genauer charakterisiert werden konnten. Es wurden einfache Methoxy-Verbindungen erhalten und nur das Diol des Benzpyrens machte eine Ausnahme. Es entstand aus Chrysene 2-Methoxychrysene, aus Pyren 1-Methoxyppren, aus 1,2-Benzanthracen 3-Methoxy-1,2-benzanthracen. Wenn die entsprechenden Produkte bisher auch noch nicht erhalten wurden, ist doch anzunehmen, daß die Addition von Osmiumtetroxyd an andeinen als den üblichen Stellen erfolgt. Jedenfalls stellt die Osmiumtetroxyd-Oxydation eine Parallel zur biochemischen Oxydation vor, indem sie nicht die reaktionsfähigste Stelle der Moleköl angreift. Alle untersuchten Diole hatten *cis*-Konfiguration. Der Vortr. nimmt daher an, daß die biochemische Oxydation durch metallische Katalysatoren über Zwischenverbindungen verläuft. An Anthracen wurde Osmiumtetroxyd nur langsam addiert und gab einen braunen Komplex, der bei der Hydrolyse eine Tetraoxy-Verbindung, vermutlich 1,2,3,4-Tetraoxy-1,2,3,4-tetrahydro-anthracen gab.

Aussprache: Bayer, Leverkusen: Sind cancerogene Stoffe unter den dargestellten Verbindungen gefunden? Vortr.: Soweit bisher geprüft, nicht.

H. FERNHOLZ, Göttingen: Oxydation mit Benzopersäure.

Nach Bursian¹⁸⁾ werden Colchicin und Colchicine durch eine Benzopersäure-Lösung in Chloroform nicht oxydiert. Untersuchungen an einem anderen Colchicin-Derivat, dem N-Diäthylcolchicimid, führten zu der Feststellung, daß Oxydationen mit Benzopersäure qualitativ vom Lösungsmittel

¹³⁾ Siehe Patentanmeldung J. 56 498 vom 2. 12. 1936 u. Wittig, Hartmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1387 [1939].

¹⁴⁾ Vorländer, Weisheimer, Sponnagel, Liebigs Ann. Chem. 345, 228 [1947].

¹⁵⁾ DRP. 696 243.

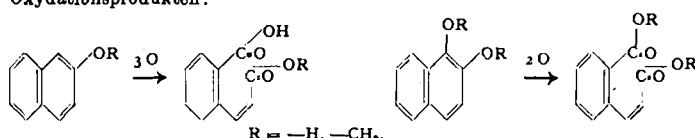
¹⁶⁾ J. Chem. Soc. [London], 1948, 170.

¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942].

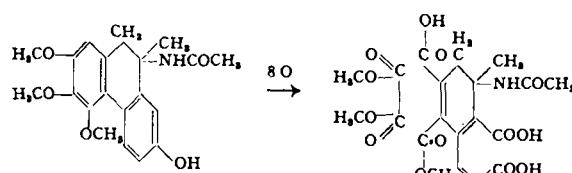
¹⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 245 [1938].

abhängig sein können. So verbrauchen Colchicin und Colchicein sechs bzw. fünf Moleküle Benzopersäure, wenn an Stelle von Chloroform Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Ein gleiches Verhalten zeigt 2,6-Dimethylpyron. Weiterhin addieren z. B. Chalkone in Benzol mehr O-Atome als in Chloroform.

Die Sauerstoffaufnahme des Colchicins und Colchiceins steht in keinem Verhältnis zu dem ungesättigten Charakter dieser Verbindungen. Bei näherer Untersuchung wurde nachgewiesen, daß weniger der ungesättigte Ring C als vielmehr der aromatische Ring A mit seinen drei $-\text{OCH}_3$ -Gruppen für den Benzopersäure-Verbrauch verantwortlich ist. Auch N-Acetylcolchinol und sein Methyläther werden oxydiert und zwar unter Verbrauch von acht Molekülen Benzopersäure. In diesen Abbauprodukten des Colchicins ist der Ring C aromatisiert, sie enthalten keine Äthylen-Doppelbindungen und sind Phenol- und Phenoläther-Derivate. Schon frühere teils unveröffentlichte Versuche von *Salfeld*¹⁹⁾ sowie von *Lettré* und *Fröhlich* haben gezeigt, daß Phenole und Phenoläther bei der Benzopersäureoxydation Sauerstoff addieren. Präparativ hat *Böeseken*²⁰⁾ mit teils hochprozentigen Peressigsäure-Lösungen Phenole oxydiert und dabei z. B. aus α - und β -Naphthol α -Zimtcarbonsäure erhalten. Die gleiche Säure entsteht auch, wenn α - oder β -Naphthol mit 1–3 proz. Benzopersäure-Lösungen behandelt wird. Die Versuchsbedingungen sind dabei die gleichen wie bei der analytischen Untersuchung ungesättigter Verbindungen. Die Methyläther werden zu den entsprechenden Estern oxydiert, z. B. ergibt die Oxydation des Nerolins einen Monomethylester, die des 1,2-Dimethoxynaphthalins den Dimethylester der α -Zimtcarbonsäure. Der Sauerstoff-Verbrauch steht hierbei in Übereinstimmung mit den erhaltenen Oxydationsprodukten:



Ebenso läßt sich die Zahl der O-Atome, die bei der Oxydation einer Reihe von N-Acetyl-diphenyl-propylaminen mit verschiedener Anzahl und Stellung der $-\text{OCH}_3$ -Gruppen verbraucht werden, gut erklären, wenn man oxydationsringspaltungen annimmt. Das Tetramethoxy-Derivat dieser Reihe, in dem die vier $-\text{OCH}_3$ -Gruppen wie im N-Acetylcolchinolmethyläther angeordnet sind, verbraucht die gleiche Anzahl von acht O-Atomen wie dieses. Weitgehendst gehemmt werden diese Oxydationen, wenn sich in Nachbarschaft zu den $-\text{OCH}_3$ -Gruppen Carboxyl- oder Carbonyl-Gruppen befinden, völlig verhindert, wenn Phenole acyliert sind. So reagiert der Essigsäureester des β -Naphthols nicht mit Benzopersäure, während das benzylierte N-Acetylcolchinol nur noch fünf O-Atome verbraucht, die gleiche Anzahl wie 1,2,3-Trimethoxybenzol und N-Benzoylmescalin. Bei der Oxydation dieser Verbindungen entsteht Oxalsäuredimethylester wie auch bei der Oxydation des N-Acetylcolchinols, bei der die Analyse des anderen Oxydationsproduktes auf die zu erwartende Verbindung $C_{16}H_{17}O_9N$ hindeutet:



Die Benzopersäureoxydation erscheint somit als eine Methode, Phenoläther und ihre Derivate in übersichtlicher Weise zu oxydieren, so daß wichtige Hinweise für ihre Konstitution erzielt werden können. Sie soll zur Aufklärung des mittleren Ringes im Colchicin herangezogen werden, nachdem *J. W. Cook* bewiesen hat, daß Desaminocolchinolmethyläther ein Dibenzocycloheptatrien-Derivat ist²¹⁾.

J. CHR. SALFELD, Göttingen: *Umlagerung des Colchicins mit Alkali*.
Vgl. den Aufsatz von *H. Lettré*, diese Ztschr. 59, 218 [1947].

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Synthese der Vitamin A-Säure* (vorgetr. v. *Bohlmann*)²²⁾.

F. REIFF, Mannheim: *Neuere Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Holzes*.

Geht man bei der Betrachtung der chemischen Zusammensetzung des Holzes davon aus, daß Cellulose, Hemicellulosen und Lignin im Holz als Gemeinschaft vorliegen, dann reagieren bei allen chemischen Reaktionen, denen man das Holz unterwirft, diese drei Bestandteile. Wenn aber Cellulose, Hemicellulosen und Lignin durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind, dann tritt im Endeffekt das gleiche Bild auf, denn es ist zu erwarten, daß die Bindungen bei der Einwirkung von Chemikalien aufgespalten werden, so daß auch in diesem Falle die nunmehr freigelegten Bestandteile reagieren.

Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß bei allen Reaktionen stets die gleichen Bestandteile auftreten. Verschiedene neuere Ergebnisse fügen sich jedoch in diesen Rahmen nicht ein.

Läßt man Natriumchlorit-Lösung, die nach unserer bisherigen Kenntnis nur das Lignin oxydiert, die Polysaccharide des Holzes dagegen nicht oder kaum angreift, auf Buchenholz einwirken, dann hört die Reaktion nicht auf, wenn ein dem Lignin-Gehalt entsprechender Anteil des Holzes oxydiert und in Lösung gegangen ist. Der Holzrückstand ist chemisch verändert, denn ein beträchtlicher Anteil ist in Basen löslich geworden. Noch interessanter ist aber, daß das behandelte Holz, wenn kaum 10% der Holzsubstanz in Lösung gegangen sind, die typischen Ligninreaktionen nicht mehr zeigt und bei Einwirkung von 72%iger Schwefelsäure völlig gelöst wird, ohne daß eine Ligninfällung entsteht. Erst beim Verdünnen und Aufkochen fällt Lignin aus, aber in viel geringerer Menge, als errechnet wurde. Dem verschwundenen Lignin entspricht eine Zunahme der reduzierenden Substanz in der Lösung. Durch diesen Befund verliert, wie kürzlich auch *O. Müller* ausgesprochen hat, die Einteilung des Holzes in einen verzuckerbaren Kohlehydrat- und einen nicht verzuckerbaren Lignin-Anteil ihre gesicherte Grundlage.

F. Schütz hat Holz durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und Wasserdampf ganz in lösliche Substanzen umgewandelt. Nur durch Behandlung mit strömendem Wasserdampf von 100° konnten über 40% der Holzsubstanz extrahiert werden, ohne daß sich hierbei die Elementaranalyse des Holzes änderte. Eine von uns durchgeführte Nachprüfung bestätigte diesen Befund. Die Untersuchung der gelösten Anteile ergab, daß außer niedermolekularen Kohlehydrat-Verbindungen auch andere Substanzen in Lösung gingen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich waren, sich aber bei Einwirkung von Säuren unter Bildung wasserunlöslicher, ätherlöslicher Produkte kondensierten, die in ihrer Zusammensetzung dem Lignin entsprachen.

Bei der Nitrierung von Holz, die im letzten Kriegsjahr großtechnisch mit gutem Erfolg durchgeführt wurde, erhielt man Ausbeuten von 145–150%, bezogen auf Holz, die unmöglich sind, wenn man annimmt, daß nur der Kohlehydrat-Anteil nitriert wird. Im nitrierten Holz konnten aromatische Nitro-Verbindungen nicht nachgewiesen werden, der gebundene Stickstoff war ausschließlich Ester-Stickstoff.

Die vorstehenden Ergebnisse lassen offenbar beim Holz eine eindeutige Trennung in einen verzuckerbaren Polysaccharid-Anteil und einen nicht verzuckerbaren Lignin-Anteil nicht mehr zu. Bei der Behandlung des Holzes mit Wasserdampf werden nicht nur Kohlehydrate abgespalten, sondern auch Substanzen, die leicht in lignin-ähnliche Produkte übergehen und daher möglicherweise Vorstufen des Lignins sind. Bei der Nitrierung des Holzes treten keine aromatischen Nitro-Verbindungen auf. Es sieht so aus, als ob das Holz als Ganzes nitriert wird. Diese Resultate sind mit der bisherigen Auffassung über die chemische Zusammensetzung des Holzes nicht vereinbar. Ein abschließendes Urteil ist aber erst möglich, wenn weitere Arbeiten durchgeführt worden sind.

F. SCHÜTZ, Lülsdorf-Feldmühle: *Holz als einheitlicher Naturstoff*.

Vortr. berichtet ausführlich, welche Belege sich für die Einheitlichkeit von Holz bringen lassen. Das Lignin erweist sich dabei als ein Reaktionsprodukt, das in wechselnden Mengen erst bei der Behandlung mit Säuren, Lauge, heißem Wasser oder Dampf in Erscheinung tritt²³⁾.

Zur Klärung der Natur des Holzes sind weitere Untersuchungen erforderlich, die in erster Linie auf das Holz als chemische Verbindung auszurichten sind.

Aussprache: Freudenberg, Heidelberg: nahm ausführlich zu den vorgetragenen Ergebnissen und Ansichten Stellung²⁴⁾.

PELSHENKE, Detmold: *Biologische Erkenntnisse und Probleme bei der Brotzehrung* (vorgetr. von *Carius*).

Die englischen Arbeiten über die feste Bindung des Kalkes im Getreidekorn und seinen Erzeugnissen als Calcium-Magnesium-Phytat geben Anlaß, in England und auch in den USA die Beimischung von Kalksalzen in Form von Calciumcarbonat in England und von Calciumsulfat in den USA anzugeben. Auch in der britischen Zone wurde nunmehr die Carbonat-Beimischung in Höhe von 280 g je 100 kg Mehl den Mühlen zur Pflicht gemacht. Nach Darstellung der physiologischen Begründung für diese Maßnahme wurden die backtechnischen Einflüsse des Kalkes auf die Teiggärung und Brotbeschaffenheit dargestellt.

Auf dem Eiweißgebiet sind besonders die Forschungen über den Mindestbedarf an Aminosäuren und ihr Vorkommen in den Getreideeiweißen bemerkenswert. Die Lintzelschen Arbeiten ergaben, daß das Roggen- und Weizenweiß im Ernährungshaushalt des Erwachsenen wertvoller ist, als früher angenommen wurde. Darüber hinaus sind seine Befunde in der Richtung besonders interessant und bedeutungsvoll, als die Brotbeschaffenheit für die Eiweißwirksamkeit von großem Einfluß sind, insbesondere auch der Frischzustand des Brotes, albackenes Brot liegt in der biologischen Wertigkeit 12% höher als frisches Brot.

In den letzten Jahren wurden umfangreiche Vitaminuntersuchungen in der Reichsanstalt für Getreideverarbeitung durchgeführt, mit dem Ziel, die

²¹⁾ In Kürze ausführlich in dieser Ztschr.

¹⁹⁾ Ebenda, 73, 376 [1940].

²⁰⁾ Chem. Zbl. 1935, 1, 3133 u. früher.

²¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1945, 176.

²²⁾ Demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

Vitamin E₁-Bilanz bei der gesamten Getreideverarbeitung zu ergründen, über deren Ergebnisse berichtet wurde. Die Untersuchungen beziehen sich auf die verschiedenen Getreidearten, auf die Erblichkeit des Vitamingehaltes, auf Vitaminschädigungen beim Back- und Röstprozeß, sowie beim Keimvorgang. Schließlich wurde über die Kollathschen Befunde mit „Auxonen“ referiert.

ROTSCH, Detmold: *Enzymatische Studien beim Kohlehydrat-Abbau.*

Die diastatische Mehlerzuckerung, früher in der Hauptsache nur in der Gärungsindustrie angewandt, dient heute in vielfacher Weise der Bäckerei, Konditorei, Nährmittelindustrie und Süßwarenherstellung als Ausweg aus der Zuckerverknappung. Die Bedeutung der beiden Getreidemylasen, von denen nur die β - oder Saccharogenamylase im ruhenden Korn vorkommt, während die α - oder Dextrinogen-Amylase erst bei der Keimung entsteht, wird näher erörtert und darauf hingewiesen, daß eine vollständige Verzuckerung nur durch eine kombinierte Wirkung beider Enzyme, wie sie das gekeimte Korn, also Malz, uns liefert, zu erreichen ist. Bemerkenswert ist, daß Mais durch Entstehung eines höheren Anteiles an Glukose süßere Endprodukte liefert als Weizen, Roggen oder Gerste, obwohl sich die reinen Stärken dieser Getreidearten völlig gleich verhalten. Als Ursache der Glukose-Bildung wird die schon im ruhenden Korn nachweisbare Maltase, eine α -Glukosidase, angenommen, die anscheinend bei der Verzuckerung von Maismehl eine noch nicht aufgeklärte Aktivierung erfährt. Die Verzuckerung von Getreidemehlen geht im allgemeinen leichter und schneller vor sich als die der entsprechenden reinen Stärkemehle, auch wenn die sonstigen Versuchsbedingungen (Temperatur, pH, Enzymträger) gleich bleiben. Bei Anwendung von Merckscher Amylase ist nur Maltose- und Dextrin-Bildung, nicht jedoch auch Entstehung von Glukose zu bemerken. In dem Gemisch von Abbauprodukten sind besonders in Weizenmaischen häufig Substanzen in größerer Menge enthalten, die durch ihr Verhalten bei der schwachen Inversion in analytischer Hinsicht Saccharose vortäuschen können, in Wirklichkeit jedoch leicht aufspaltbare Dextreine sind. Wirkliche Saccharose bzw. fruktoschaltige Oligosaccharide, sind nur in geringen Mengen festzustellen.

K. HESS, Rubi/Allgäu: *Tyrosinase- und Kautschukgehalt in kautschukführenden Löwenzahnrasen.*

Bei der vergleichenden Untersuchung des Oxydasen-Komplexes in Wurzeln der kautschukführenden Löwenzahnart *Taraxacum Kok-saghyz Rodin* und von kautschukfreiem Löwenzahn stellte sich heraus, daß die kautschukspeichernden Wurzeln keine Tyrosinase enthalten, während im kautschukfreien Löwenzahn diese Oxydase ebenso wie in anderen Kompositen und Kohlenhydrate stapelnden Knollengewächsen in verhältnismäßig großer Menge vorkommt.

Um zu prüfen, ob zwischen Kautschuk- und Tyrosinase-Gehalt eine nähere Beziehung besteht, wurden Bastarde der beiden Rassen untersucht. Zur Bestimmung der Tyrosinase wurde eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet, die dieses Ferment auch bei geringen Konzentrationen mit genügender Genauigkeit quantitativ zu ermitteln gestattet. Das Verfahren beruht auf einer kurzzeitigen Verfolgung der Bildung des roten Farbstoffes aus Tyrosin und Messung der Lichtabsorption mit dem Photozellenkolorimeter nach R. Havemann, während der die in Skalenteilen des Gerätes über der Zeit aufgetragenen Reaktionskurven einen geradlinigen Verlauf zeigen. Der Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszisse bzw. seine Tangente, ist in einem genügend großen Meßbereich der Fermentkonzentration annähernd proportional und kann als relatives Maß für die Aktivität der Fermentpräparate gelten. Seine durch Titration der Reaktionslösungen ermittelte Bezugskurve zwischen dem Tangenswert und dem Tyrosin-Umsatz nach zwei Stunden führt zu der scheinbaren Wirkungseinheit des Ferments als die der Umsatz von 1 mg Tyrosin gewählt wird, woraus sich als absoluter Tyrosinase-Wirkungswert die Zahl der Wirkungseinheiten / 1 g Wurzeltrockensubstanz ergibt. Der Kautschukgehalt wurde nach Entfernung der Harzbestandteile (Aceton) durch Extraktion mit Chloroform bestimmt. Aus dem Vergleich der Tyrosinase-Wirkungswerte mit den Kautschukgehalten der Hybriden ergibt sich, daß eine Beziehung zwischen beiden Größen nicht besteht. Damit ist in der Tyrosinase-Haltigkeit von Löwenzahn und der Tyrosinase-Freiheit von Kok-saghyz ein zweites vom Merkmalspaar Kautschuk-Nicht-kautschuk unabhängiges gegensätzliches Merkmalspaar getreten, das zur Bildung von dihybriden Kreuzungen führt und das sowohl für die züchterische Auswertung innerhalb gegebener Populationen als auch für die Verfolgung gewisser Fragen der Kautschukbildung von besonderer Bedeutung ist. Eine vorläufige statistische Auswertung des Analysenmaterials läßt erkennen, daß der Erbgang für Kautschuk sehr wahrscheinlich dominant, für Tyrosinase dagegen intermediär ist.

Die Untersuchung legt die Folgerung nahe, daß die Bildung der Kautschukkohlenwasserstoffe in der Pflanze von einem speziellen Erb faktor abhängt, der wahrscheinlich bei der Kautschukbildung aus Isopren, bzw. gewissen labilen Formen des Isoprens, angreift, die nach begründeten Annahmen aus dem Kohlehydratstoffwechsel hervorgehen.

Aussprache: W. Kern, Mainz: Die Polymerisation des Isoprens in vitro erfolgt nur sehr langsam, während die Geschwindigkeit des Vorganges in der Pflanze von ganz anderer Größenordnung ist, so daß man annehmen könnte, daß der Weg der Kautschuk-Bildung in der Pflanze nicht über das Isopren

geht. **Vortr.:** Die Verhältnisse liegen vielleicht ähnlich wie beim Formaldehyd als Zwischenstufe der Assimilation. Auch Formaldehyd ist niemals isoliert worden und bekanntlich ein Zellgift. Auch hier ist ein labiles Zwischenprodukt und zwar der C₁-Stufe als Durchgang auf dem Wege zwischen CO₂ und Zucker anzunehmen. Trotzdem wird man nicht bezweifeln, daß dieses Zwischenprodukt dem Formaldehyd nahe steht. Analog dürfte die Bildung des Isoprens bzw. einer labilen Zwischenform bei der Bildung der Kautschukkohlenwasserstoffe zu betrachten sein. Zudem läßt sich Isopren nach O. Ambros durch Latex in Kautschukkohlenwasserstoffe überführen. Die üblichen Polymerisationsvorgänge am Isopren in vitro können wohl kaum mit den Vorgängen in der Pflanze verglichen werden.

E. HERTEL, Moers: *Organische Biradikale.*

Vortr. berichtet über die Geschichte der Entdeckung und Untersuchung der Biradikale (Moses Gomberg, Tschitschibabin, J. Thiele, W. Schlenk).

Freie Radikale sind auf Grund eines freien Elektrons, das ein nicht abgesättigtes Spinnmoment besitzt, paramagnetisch.

Sind in einer Moleköl an räumlich getrennten Stellen zwei freie Bindungen, also 2 freie Elektronen vorhanden, so müßte das Gesamtspinnmoment 1 sein. Zur Auswertung der magnetischen Untersuchungsergebnisse dieser Verbindungen ist es wichtig, daß das Assoziationsgleichgewicht der Monoradikale allgemein Hexaphenyläthan \rightleftharpoons 2 Trityle, auch hier als geltend angenommen wird. Das Auftreten von echten Biradikalen sollte sich durch die Herstellung atropisomerer Diphenyl-Verbindungen realisieren lassen.

Als erstes Biradikal dieser Art fanden Eugen Müller und H. Neuhoff das o,o'-Tetrachlor-bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl. Anschließend wurde die entsprechende 4-fach xenylierte Verbindung mit E. Tietz dargestellt. Diese Verbindung liegt in 1.9%-iger benzolischer Lösung bei 293° zu rund 75% als echtes Biradikal vor. In ihrem gesamten Verhalten entspricht diese Verbindung einem doppelten Dixenyl-phenyl-methyl. Bei völliger Unabhängigkeit der beiden Einzelelektronen wird der zu fordernde Wert von 2 Bohrschen Magnetonen entsprechend einer Paraszeptibilität von $\chi_P = 2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6}$ (T = 293°) erreicht. Das von W. Theilacker und W. Ozegevics zuerst beschriebene und vom Vortr. magnetisch untersuchte 2,2'-Dimethyl-bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl und die vom Vortr. dargestellten xenylierten Verbindungen sind als echte Biradikale erkannt und beschrieben worden. Als paramagnetisch erwies sich auch das in 2%-iger benzolischer Lösung bei 293° zu rund 20% dissozierte stahlblaue 3,3'-Dimethyl-p,p'-bis-(diphenyl-methyl)-diphenyl. Die in den äußeren Phenyl-Kernen methylsubstituierten Homologen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffen zeigen im inhomogenen Magnetfeld ein ausgeprägt diamagnetisches Verhalten. Eugen Müller und H. Pfanz untersuchten die unsubstituierten Ter- und Quaterphenylhomologen. p,p'-Bis-(dixenyl-methyl)-terphenyl liefert in 1,8%-iger benzolischer Lösung bei 293° und 353° den gleichen Dissoziationsgrad von rund 54%. Xenyli-phenyl bzw. Diphenyl substituierte Terphenoyle, wie auch das Tetraphenyl-quaterphenyl-Derivat gaben Paramagnetismuswerte, die etwa einem Bohrschen Magneton entsprechen bzw. noch darunter liegen. Hier liegt eine ziemlich gleichmäßig verteilte Parallel- und Antiparallelistellung der Spinnmomente der beiden Einzelelektronen vor. Das 3,8- und 3,10-Diphenyl-pyrenyl-methyl gehören ebenfalls in diese Reihe. Sie wurden von Eugen Müller und A. Langerbeck magnetisch untersucht. Das einzige bisher bekannte echte Stickstoff-Biradikal ist das von Piloty und Vogel 1903 aufgefundene und von R. Kuhn und Eugen Müller mit ihren Mitarb. magnetisch untersuchte Porphyrindin.

Die Methode der p-H₂-Umwandlung ist von Georg Maria Schwab bisher nur auf einige Biradikaloide angewandt worden. Eugen Müller und Mitarb. haben festgestellt, daß die Ergebnisse mit den magnetischen recht gut übereinstimmen, wenn man die Umwandlungskonstante $a = 2,6 \cdot 10^{-4}$ Std. (m Mol/l)⁻¹ für Monoradikale bei Biradikalen mit vier multipliziert.

Die UV-Absorptionsmessungen haben im wesentlichen zum Beweis der optischen Unabhängigkeit der beiden Radikalhälften in echten atrop-isomeren Biradikalen beitragen können.

Vortr. diskutierte sodann die verschiedenen Theorien der Konstitution von Biradikalen (G. Wittig, Schwab, Eugen Müller, E. Hückel, F. Seel). Eugen Müller folgerte seinerzeit: „Immer dann, wenn die Möglichkeit zum Übergang in ein chinoides Bindungssystem gegeben ist, tritt Diamagnetismus auf und die entsprechende Verbindung ist demnach kein Biradikal“. Nach quantentheoretischen Berechnungen von F. Seel sind endarylierte p- und m-Chinondimethide keine echten Biradikale, sondern nur Biradikaloide. Ihr biradikalähnliches Verhalten ist eine Frage der Größe der Entkopplungsenergie von Teilen ihrer π -Elektronensysteme. Weder Peroxyd-Bildung, noch Assoziationsfähigkeit gelten als Kriterium für die Radikalnatur einer Verbindung, sondern allein die optische und magnetische Unabhängigkeit der beiden Radikalzentren. Ein Biradikal muß also zwei voneinander unabhängige, ungeradzahlige (mesomere) Elektronensysteme im (paramagnetischen) $^3\Sigma^+$ -Zustand besitzen.

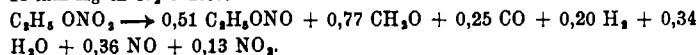
Nur 4-fach o-substituierte Derivate der Kohlenwasserstoffe, sowie die Bistritylyl-Derivate substituierter Aethane sind echte Biradikale. Paramagnetische Biradikaloide, wie der Schlenk'sche Kohlenwasserstoff, die Ter- und Quaterphenochinon-Homologen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffes besitzen nur ein in Wechselwirkung stehendes (mesomeres) gerad-

zahliges Elektronensystem, welches ${}^1\Sigma_0 \rightarrow {}^3\Sigma_1$ entartet bzw. ${}^1\Sigma_0 \rightarrow {}^3\Sigma_0$ leicht anregbar ist.

H. THEILE, Wittingen: Der thermische Zerfall von Äthylnitrat.

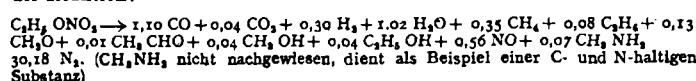
Sauerstoff-freier Stickstoff von 1 Atm. wurde mit Äthylnitrat gewöhnlich bis zu einem Partialdruck von 16 mm Hg. beladen, durch ein elektrisch geheiztes Reaktionsrohr (200—250°) geleitet und die Reaktionsprodukte analysiert. Die Verweilzeiten im Reaktionsrohr (Jenaer Gerätglas 20 mm l. W., 28 cm Länge) betrugen 8—38 sec. Die Homogenität des Zerfalls wurde durch Versuche festgestellt.

Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls läßt sich aus den Meßpunkten der Zerfallsgeschwindigkeit nur mit relativ großer Fehlergrenze ermitteln und beträgt 32 ± 5 kcal. Die Bruttogleichung bei 250° und Partialdruck von etwa 15 mm Hg in N_2 lautet:



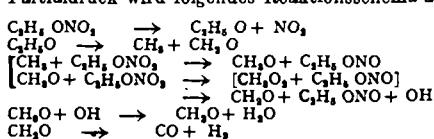
Bei der zweiten Gruppe von Versuchen wurde die Eigenschaft des flüssigen Esters ausgenutzt, daß nach der Entzündung eine Zersetzung flamme auch unter Luftabschluß in geringem Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche weiterbrennt. Die Zersetzung flamme ist in einem verdunkelten Raum gerade schwach zu erkennen und in einem 20 mm weiten Rohr ca. 10 mm hoch. Es fällt auf, daß das ganze Flammenvolumen gleichmäßig leuchtet.

In einer geeigneten Apparatur sind die Versuchsbedingungen: Anfangsdruck des Äthylnitrates 1 Atm., Reaktionstemperatur ca. 600°. Moleküle in unmittelbarer Wandnähe werden diese Temperatur nicht erreichen und daher wird ein Teil der Primärprodukte wie Äthanol und Acetaldehyd erhalten bleiben, während der Hauptteil bei 600° weitere Umsetzungen erfahren dürfte. Die Reaktionsdauer wird etwa $1/10$ sec. betragen. Berechnung und Beobachtung der Reaktionszone gibt eine Ausdehnung von 1—2 cm. Bruttogleichung der Reaktion:



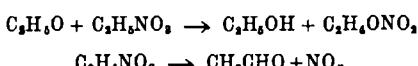
Die Deutung der wiedergegebenen Versuchsergebnisse geschieht zwangsläufig an die Ergebnisse von Steacie und Mitarb. sowie Rice und Rodowskas für Alkylnitrile anschließend.

Für den Gesamtablauf des Äthylnitratzerfalls bei 250° und 16 mm Hg Partialdruck wird folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



Aus den Verbrennungswärmen für Äthylnitrit und -nitrat folgt, daß die Bindungsfestigkeit des NO₂ um 3 kcal kleiner ist als des NO.

Als Oxydationsmittel für das Methylradikal in den durch die große Klammer kenntlich gemachten Reaktionen wirken zunächst nur unzersetzte Äthylnitratmoleküle, die später zum Teil durch das entstehende NO₂ ersetzt werden. Entstehendes Äthylnitrit wird zum Teil gleich weiter zerfallen, sich aber nach dem Primärschritt der Spaltung in NO und Äthoxyl in das Reaktionsschema einfügen. Bei 600° C und 1 Atm. wird sich an den gleichen Primärschritt die Bildung von Äthanol und Acetaldehyd anschließen nach:



Durch Oxydation und Zerfall setzen sich Äthanol und Acetaldehyd weiter um.

Gegen die aufgeführten Reaktionsschemen, die die Spaltung der Äthylnitratmolekel in NO₂ und Äthoxyl als Primärschritt ohne Folge einer Reaktionskette annehmen, müssen die gleichen Bedenken gelten, die E. Wicke gegen das von Steacie aufgestellte Zerfallschema der Alkylnitrile geäußert hat, daß sich nämlich die Abtrennung der ersten Äthyl-Gruppe aus dem Diäthyläther mit 80 kcal kleiner ergeben würde als die der zweiten mit 98 kcal. Ob man jedoch auf ein sauerstoff-haltiges Radikal die an Kohlenwasserstoffen gemachten Beobachtungen übertragen darf, erscheint noch nicht erwiesen. Durch eine partielle Absättigung der freien Valenz des Sauerstoffatoms im Äthoxyl könnten sich die Abtrennungsenergien verschieben.

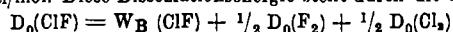
E. WICKE, Göttingen: Die Dissoziationsenergie der Fluormolekel.

Es ist bisher kein diskretes Absorptionsspektrum des F₂ aufgefunden worden, das vom Grundzustand ausgeht, sodaß die übliche Methode der Ermittlung der Dissoziationsenergie aus einer Bandenkonvergenz hier nicht möglich ist. H. v. Wartenberg und Mitarb.²⁴⁾ erhielten durch Anschluß der kontinuierlichen Absorption des Fluors an eine für die kontinuierliche Absorption der höheren Halogene festgestellte Regelmäßigkeit eine Dissoziationsenergie D₀(F₂) von $63,3 \pm 0,6$ kcal/mol. Diese empirische Extrapolation kann zwar theoretisch nicht begründet werden, doch führt der erhaltene Wert von D₀(F₂) mit Hilfe des Born-Haberschen Kreisprozesses für die Gitterenergie

²⁴⁾ H. v. Wartenberg, G. Sprenger u. J. Taylor, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 1931 S. 61.

von Alkalifluoriden zu einer Elektronenaffinität des F-Atoms von 94 kcal/mol, die sich denjenigen der höheren Halogene: 88; 80 und 72 kcal für Cl, Br und J gut anschließt²⁵⁾.

Einen neuen Zugang zu der Dissoziationsenergie des Fluors schien ein Bandenspektrum der ClF-Molekel zu bieten, das von L. Wahrhaftig²⁶⁾ beobachtet wurde²⁷⁾. Aus der Bandenkonvergenz erhält dieser Autor D₀(ClF) = 60,3 kcal/mol. Diese Dissoziationsenergie steht durch die Beziehung:



in Verbindung mit der Dissoziationsenergie des Fluors. Für die Bildungswärme des ClF wurde durch direkte Vereinigung der Elemente in der kalorimetrischen Bombe W_B(ClF) = $11,6 \pm 0,4$ kcal/mol erhalten²⁸⁾. Hiermit ergibt sich aus obiger Gleichung D₀(F₂) = 40,2 kcal/mol, ein Wert, der die Elektronenaffinität des Fluoratoms auf 82 kcal/mol herabziehen würde.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Werten für die Dissoziationsenergie des Fluors gelang auf Grund der Tatsache, daß das Fluor mit 40 kcal Dissoziationsenergie bei 1000° C (und Atmosphärendruck) zu etwa 15 % in die Atome dissoziert sein müßte, während der Dissoziationsgrad mit D₀(F₂) = 63 kcal erst etwa 0,15% betragen sollte. Der Nachweis einer eventuellen Dissoziation wurde durch Messung der Wärmeleitfähigkeit²⁹⁾ des Fluors bei hohen Temperaturen versucht, indem ein Nickeldraht in einer Fluor-Atmosphäre elektrisch bis 1000° geheizt wurde. Die drei störenden Wärmeverlustbeträge des Drahtes: Konvektion, Strahlung und Wärmeableitung der Drahtenden wurden eliminiert durch geringe Gasdrucke (um 10 Torr), besondere Messung im Vakuum und Differenzmessung eines langen und kurzen Drahtes. Der verbleibende vierte Wärmeverlustbetrag, die Wärmeableitung durch das den Draht umgebende Gas, erwies sich beim Fluor bis zur höchsten Meßtemperatur von 1000° gleich dem des Stickstoffs. Vergleichende Messungen mit Jod- und Bromdampf ergaben dagegen um 1000° Wärmeleitfähigkeiten, die infolge der Dissoziation diejenige des Stickstoffs weit übertreffen. Das Fluor dissoziert somit bei 1000° noch nicht merklich, die Entscheidung fällt zugunsten des von Wartenbergschen Wertes von D₀(F₂) = 63 kcal/mol.

Hiermit würde die Dissoziationsenergie des ClF 72 kcal/mol betragen. Die Differenz gegen den von Wahrhaftig aus dem Bandenspektrum abgeleiteten Wert D₀(ClF) = 60,3 kcal/mol kann u. U. dadurch erklärt werden, daß die Absorption nicht vom Nullniveau des Grundzustandes, sondern von einem entsprechend angeregten Schwingungsniveau ausgeht. Die Anregungsenergie könnte durch Rekombinationsprozesse von durch Photodissoziation entstandenen F₂- und Cl₂-Molekülen geliefert werden.

THOMPSON, Oxford: Einige neue Ultrarot-Messungen in der Chemie.

Vortr. berichtet in Ergänzung seiner früheren Ausführungen³⁰⁾ über weitere Ergebnisse, welche mit der Methode erzielt wurden.

1. Vor allem wurde sie verwandt, um bei größeren Molekülen nach empirischen Methoden verschiedene Frequenzen größeren Gruppen zuzuordnen, so daß ein diagnostisches Verfahren resultierte. Entsprechende Untersuchungen sind an Olefinen, Terpenen, Polyamiden, Peptiden und am Vitamin C ausgeführt worden. Am Penicillin konnte eine Entscheidung zwischen drei möglichen Formeln zu Gunsten der β -Lactam-Form gefällt werden (Vortr. zeigte eine ausführliche Tabelle, welche insbesondere an Olefinen gemessene Werte enthielt). 2. Es wurden Untersuchungen über den festen Zustand und zwischenmolekulare Kräfte gemacht. Man bestimmte Elektroneneigenschaften von Atombindungen und machte Intensitätsmessungen an Dipolen z. B. $-C-H^+$. 3. An kompliziert gebauten Proteinen wurden die Winkel $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ zwischen den Atombindungen bestimmt, indem man polarisierte Strahlen in verschiedenen Einfallrichtungen verwandte. 4. Eigene Untersuchungen hat Vortr. an Acetaniliden ausgeführt. 5. Die Wasserstoff-Brücken an vielen verschiedenen Substanzen wurden bestimmt. 6. Die Spektren in festem und flüssigem Zustand wurden verglichen.

Aussprache: Goubeau, Göttingen: Wie genau lassen sich Frequenzen im Ultrarot messen? **Vortr.:** 1.600 ± 2 . Auf die Frage nach den Schichtdicken der Untersuchungspräparate antwortet Vortr., daß man bei Buna Schichten von 0,05 mm und bei Proteinen Schichten von 0,001 mm verwandte.

R. HAUL und E. SCHOLZ, Hamburg: Anodische Grenzflächenreaktionen an der Quecksilbertropfelektrode (vorgetragen von R. Haul).

Bekanntlich ergeben bei anodischer Polarisation der tropfenden Quecksilberelektrode solche Anionen polarographische Stufen, die mit Quecksilber entweder schwer lösliche oder komplexe Salze bilden. In diesem Zusammenhang wurde das polarographische Verhalten der Halogen-Ionen näher untersucht, und dabei gefunden, daß der eigentlichen Diffusionsstufe eine konzentrations-unabhängige Vorstufe vorgelagert ist, die auf der Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht von Quecksilber(I)-Halogenid an der

²⁵⁾ Vgl. A. Eucken: Lehrbuch der Chemischen Physik Bd. II, 2, S. 553 [1944].

²⁶⁾ L. Wahrhaftig, J. chem. Physics 10, 248 [1942].

²⁷⁾ Neuerdings unabhängig und ausführlicher veröffentlicht von H. Schmitz u. H.-J. Schumacher, Z. Naturforsch. 2a, 359 [1947].

²⁸⁾ E. Wicke, Nachr. Akad. Wissensch. Göttingen [1946], S. 89.

²⁹⁾ Theorie bei W. Nernst, Boltzmann-Festschrift [1904] S. 904, Meßmethode bei T. Isnardi, Z. Elektrochem. 21, 405 [1915].

³⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 59, 28 [1947].

Oberfläche des Tropfens beruht. Durch oszillographische Untersuchungen wurde der Vorgang der Bildung dieser Adsorptionsschicht näher untersucht. Ferner wurde gefunden, daß auch Azid-Ionen als anodische Depolarisatoren wirken und daher polarographisch bestimmt werden können. Hierbei kommt die Analogie des Azid-Ions mit den Halogeniden insbesondere mit dem Chlorid an Hand der Stromspannungskurven besonders anschaulich zum Ausdruck.

K. CRUSE, Aachen: *Polarographische Bestimmung von s-Trinitrobenzol in Gemischen mit m-Dinitrobenzol.* (Nach Messungen von F. Mocker).

Zur Ausbeutebestimmung bei der Nitrierung von m-Dinitrobenzol zu s-Trinitrobenzol wurde u. a. auch die Polarographie in der üblichen Anordnung von Heyrovsky und Shikata³¹⁾ durch Aufnahme der Stromspannungskurve an der tropfenden Quecksilberkathode angewandt. An reinen Dinitrobenzol-Lösungen konnten die Untersuchungen von Shikata und Hozaki³²⁾ bestätigt werden. Danach treten im Polarogramm zwei ausgeprägte Stufen auf, deren Lage vom p_H -Wert der Lösung abhängt und die bei einem $p_H = 12$ und etwa 10^{-4} molarer Lösung bei $-0,440$ bzw. $-0,610$ Volt (bezogen auf die 1n-Kalomelektrode) liegen und dort ihren höchsten negativen Wert erreichen. Durch Anwendung gelatinehaltiger Lösungen (0,1%) konnten Adsorptionsmaxima unterdrückt werden. Zwischen den Konzentrationen 10^{-6} bis 10^{-4} Mol/l ist unter diesen Versuchsbedingungen die Stufenhöhe der Konzentration streng proportional und die Analyse ohne Schwierigkeiten auf 1% genau durchführbar.

s-Trinitrobenzol-Lösungen verhalten sich analog. Die Polarogramme sind durch drei Reduktionsstufen charakterisiert, deren Lage ebenfalls p_H -abhängig ist, die wiederum bei einem $p_H = 12$ ihren größten negativen Wert erreichen und von denen die 2. und 3. Reduktionsstufe beim $p_H = 12$ mit der Lage der Reduktionsstufen des Dinitrobenzols identisch werden. Unter diesen Bedingungen und bei einer Konzentration der Lösungen von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} Mol/l waren nicht nur die Stufenhöhen reiner Trinitrobenzol-Lösungen der Konzentration streng proportional und somit die Analyse reiner Trinitrobenzol-Lösungen möglich, sondern in Lösungen beider Nitro-Verbindungen im Gemisch ist die Höhe der ersten bei $-0,315$ Volt gelegenen Reduktionsstufe des Trinitrobenzols von der Anwesenheit von Dinitrobenzol völlig unbeeinflußt und die übrigen Stufenhöhen gleicher Lage addieren sich konzentrationsrichtig (allerdings nur bei $p_H = 12$). So war es möglich, Lösungen beider Nitro-Verbindungen im Gemisch in einer einzigen Aufnahme zu analysieren: Die Höhe der Reduktionsstufe bei $-0,315$ V führt an Hand einer Eichkurve zum Trinitrobenzol-Gehalt. Auf Grund dieses Gehalts wird aus der Eichkurve für die zweite Reduktionsstufe des Trinitrobenzols deren Höhe ermittelt (z. B. für die Stufe bei $-0,440$ V). Aus der Differenz der gefundenen Stufenhöhe und dieser graphisch ermittelten ergibt sich die dem Dinitrobenzol-Gehalt zugehörige Stufenhöhe, die mit Hilfe der entsprechenden Eichkurve zu dessen Gehalt führt.

Das Analysenverfahren konnte an zahlreichen Beispielen geprüft und als zuverlässig bewiesen werden. Die Fehlergrenze lag stets unter 1%, in den meisten Fällen sogar unterhalb 0,5%. Infolge der Lichtempfindlichkeit alkalischer Trinitrobenzol-Lösungen müssen die Analysen bei künstlicher Beleuchtung durchgeführt werden. Dann aber ist eine quantitative Bestimmung sogar bei einem zehnfachen Überschuß einer der beiden Nitro-Verbindungen ohne Schwierigkeiten mit der angegebenen Fehlergrenze möglich.

Aussprache: Riemschneider, Berlin: Tetranitromethan stört bei der kolorimetrischen Bestimmung von s-Trinitrobenzol neben m-Dinitrobenzol in Nitrierungsgemischen nicht, wenn Licht bestimmter Wellenlänge verwendet wird.

G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, Mainz: *Bestimmung des Molekulargewichts und der Raumausfüllung von Fadenmolekülen nach der Streulichtmethode* (vorgetragen von G. V. Schulz^{33a}).

Die Intensität des Streulichtes von Teilchen, die in allen Raumrichtungen wesentlich kleiner als die Wellenlänge sind, wird durch die Rayleighsche Gleichung bestimmt. Hieraus ergibt sich eine von den anderen Methoden unabhängige Absolutmethode zur Molekulargewichtsbestimmung, die sich z. B. an Glykogenen mit Molekulargewichten von 440 000 bis 2 100 000 bewährt hat^{33b}.

Wenn man die Abmessungen der Teilchen nicht gegen die Wellenlänge vernachlässigen kann, so treten zwei Abweichungen von der Rayleighschen Gleichung auf:

1. Die Streuintensität wird um einen Faktor α geschwächt, der vom Verhältnis des Teilchendurchmessers d (bzw. der Teilchenlänge) zur Wellenlänge abhängt.
2. Die Streuintensität ist nicht mehr der 4. Potenz der Wellenlänge umgekehrt proportional.

³¹⁾ Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 44, 496 [1925], vgl. auch Heyrovsky: Polarographie, Springer Berlin 1941.

³²⁾ Mem. Coll. Agric., Kyoto, Imp. Univ., Nr. 17, 1 [1931].

^{33a)} Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in Makromol. Chem. 2 [1948].

^{33b)} G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 194, 1 [1944]; nach Messungen von H. Staudinger, J. Makromol. Chem. 1, 185 [1943]; vgl. dazu auch Bücher, diese Ztschr. 66, 328 [1943].

Die Streuintensität bei den Wellenlängen λ' und λ'' sei ϵ' und ϵ'' . Wenn die Rayleighsche Gleichung gilt ist

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \frac{\lambda'^4}{\lambda''^4} \quad 1$$

Bei Ungültigkeit der Rayleighschen Gleichung ist

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon''} < \frac{\lambda'^4}{\lambda''^4}$$

Wir definieren als „relatives Streuverhältnis“ φ_{rel} die Größe

$$\varphi_{rel} = \frac{\epsilon'}{\epsilon''} \cdot \frac{\lambda'^4}{\lambda''^4}, \quad 2$$

welche experimentell durch Messung bei zwei Wellenlängen bestimmt werden kann. Bei sehr kleinen Teilchen ist offenbar $\varphi_{rel} = 1$. Bei größeren Teilchen $\varphi_{rel} < 1$ und man kann nach Gleichungen von Neugebauer³⁴⁾ aus dem gemessenen Wert von φ_{rel} die Länge der Teilchen bzw. bei gekrümmten Fadenmolekülen den Knäuelungsdurchmesser d bestimmen. Ist d bekannt, so kann man auch α berechnen und hat somit die Möglichkeit, aus der gemessenen Streuintensität das Molekulargewicht auszurechnen.

An einem sorgfältig fraktionierten und gereinigten Polymethacrylsäureester, dessen viskosimetrisches Molekulargewicht ungefähr $2 \cdot 10^6$ ist, wird die Streuintensität in Abhängigkeit von der Konzentration bei drei Wellenlängen bestimmt. Aus den Messungen ergeben sich folgende Größen:

Durchmesser der gekrümmten Molekeln $d = 1700 \text{ \AA}$

Schwächungsfaktor $\alpha = 0,62$

Molekulargewicht $M = 1,65 \cdot 10^6$

Länge der gestreckten Molekeln $L = 40000 \text{ \AA}$

Die Molekeln ist demnach ein sehr lockerer Knäuel, dessen Durchmesser etwa $1/15$ der gestreckten Länge ist.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem aus der Viskosität nach W. und H. Kuhn³⁵⁾ berechneten Knäueldurchmesser, so zeigt sich, daß die Knäuelung weniger stark ist, als nach diesen Autoren angenommen wird. Die steiferen Moleküle der Cellulose-Derivate sind nach Messungen mit der Ultrazentrifuge³⁶⁾ sowie nach neueren Streulichtmessungen von Stein und Doty³⁷⁾ bis zu einem Polymerisationsgrad von 200 annähernd gestreckt.

E. ASMUS, Marburg: *Über einen Zusammenhang zwischen der Viskosität wässriger Lösungen starker Elektrolyte und der Ionen-Hydratationsentropie.*

Die relative Viskosität η_r wässriger Lösungen starker Elektrolyte niederen Valenzytypes wird als Funktion der Konzentration, wie zuerst G. Jones und M. Dole experimentell festgestellt haben, in einem weiten Konzentrationsbereich (im Gebiete hoher Verdünnungen) durch die Gleichung $\eta_r = 1 + A \cdot \sqrt{c} + Bc$ beschrieben. Trägt man in einem Koordinatensystem $\Psi = \frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}} = A + B \cdot \sqrt{c}$

gegen \sqrt{c} auf, so erhält man eine gerade Linie, die durch den Schnitt mit der Ordinatenachse den Wert A festlegt und die Steigung B besitzt. Während der Koeffizient A theoretisch nach H. Falkenhagen und E. L. Vernon berechenbar ist und ein Maß für den auf der interionischen Wechselwirkung beruhenden Viskositätsanteil darstellt, gibt es für die Berechnung von B keinen theoretischen Ansatz. W. M. Cox und J. H. Wolfenden haben experimentell gezeigt, daß — zumindest bei starken Elektrolyten niederen Valenzytypes — der Koeffizient B sich additiv aus Anteilen zusammensetzt, die den Jonen, in die der Elektrolyt dissoziiert, zugeordnet werden können. Sie bestimmten auch eine Anzahl von Ionen-B-Koeffizienten.

Bei 25° wurden die B_{11} -Koeffizienten für folgende Ionen erstmalig ermittelt: Ti^+ , ClO_4^- , Na^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , F^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Für die beiden erstgenannten Ionen findet man negative B_{11} -Werte, für die übrigen positive. Das Zahlenmaterial wurde benutzt, um einige vermutete Zusammenhänge zwischen den B-Koeffizienten und anderen Größen zu überprüfen.

E. M. Bruins hatte, um die ausflockende Wirkung einer Reihe von Anionen auf Agar- und Gelatine-Sole quantitativ zu beschreiben, den Begriff der lytropen Zahl (L) eingeführt. Stark flockende Ionen besitzen nun einerseits eine hohe lytropen Zahl, andererseits auch einen hohen B-Koeffizienten. Trägt man in einem Koordinatensystem L gegen B auf, so erhält man eine Gerade. Wegen der problematischen Natur der lytropen Zahl kann diese Tatsache nur als ein Hinweis darauf gedeutet werden, daß der B-Koeffizient ein Maß für die Wechselwirkung des Ions mit dem Wasser ist. Ein quantitatives Maß für diese Wechselwirkung ist die Hydratationsentropie S_H . Diese kann aus den Entropiewerten des gasförmigen Ionen und den Absolutwerten der Entropie für die Ionen in wässriger Lösung berechnet werden, jedoch nur für einatomige Ionen. Trägt man S_H gegen B in einem Koordinatensystem auf, so erhält man sowohl für die einwertigen als auch für die zweiwertigen Ionen je eine Gerade, die bei dem für das Li-Ion geltenden Punkt zusammentreffen und deren Nei-

³⁴⁾ Th. Neugebauer, Ann. Physik 42, 509 [1943], sowie brieflicher Mitteilung an Vortr.

³⁵⁾ W. u. H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 26, 1394 [1943].

³⁶⁾ R. Sigmar u. P. v. Tavel, ebenda 21, 535 [1938]; H. Mosiman ebenda 26, 61 [1942].

³⁷⁾ R. Stein u. P. Doty, J. Amer. Chem. Soc. 68, 159 [1946].

gungen sich etwa wie 1:2 verhalten. Die für die zweiwertigen Ionen geltende Gerade geht durch den Koordinatenursprung. Damit wird der B-Koeffizient als quantitatives Maß der Ionen-Hydratationsentropie erkannt.

Die Sonderstellung des Li-Ions geht noch aus einem anderen Diagramm hervor. *Ulrich* hatte schon darauf hingewiesen, daß die Abweichungen von der *Waldenschen Regel*, gemessen durch das Verhältnis $F_{18/100} = \frac{1_{18} \cdot \eta_{18}}{1_{100} \cdot \eta_{100}}$ ($1 =$ Beweglichkeit des Ions, $\eta =$ Viskosität des Lösungsmittels) gegen B aufgetragen eine gerade Linie geben. Jedoch beschränkte er diese Zusammenstellung auf Ionen, deren B -Wert kleiner als derjenige des Li-Ions ist. Ergänzt man das Diagramm durch die neu gemessenen Werte, so erhält man für Ionen, deren B -Koeffizient größer als beim Li ist, eine zweite, wesentlich flacher verlaufende, Gerade, die mit einem Knick an die erste ansetzt. Diejenigen Ionen, bei denen $B_{18} < 0,15$ ist, haben Werte für $F_{18/100} = \frac{1_{18} \cdot \eta_{18}}{1_{100} \cdot \eta_{100}}$, die größer als 1 sind. Das Lithium-Ion selbst ($B_{18} = 0,15$) befolgt die *Waldensche Regel* und bei Ionen mit hohen B -Koeffizienten bleibt der Wert von $F_{18/100}$ unter 1.

Die beiden letztgenannten Befunde können vielleicht als ein Hinweis darauf angesehen werden, daß Ionen mit $B_{18} > 0,15$ außer einer fest an Ion gebundenen Hydrathülle, die auch bei den Ionen mit $B_{18} < 0,15$ vorhanden ist, eine zweite lockere Hydratationsphäre besitzen.

H. TOLLERT, Clausthal: Über die Gültigkeit des *Stefanschen Satzes* für assoziierte Flüssigkeiten, dargestellt am Wasser.

Der *Stefansche Satz*, der Quotient ϕ aus innerer Verdampfungswärme λ_i und gesamter molarer Oberflächenenergie Σ_M , lautet unter der Voraussetzung des gleichen Molekuzzustandes für die flüssige und die Gasphase: $3 \leq \phi = \frac{\lambda_i}{\Sigma_M} < 4$. Für Dipolflüssigkeiten steigt ϕ auf größere Werte, z.B. für Wasser auf 6,8 an. Es wird an Hand der krystallwasserhaltigen anorganischen Salze gezeigt, daß man mit Hilfe des Molvolumens $V_M^{H_2O}$ der einzelnen Krystallwassermolekeln eine Rangordnung der Bindungsfestigkeit im Gitter ermitteln kann, die sich in der Molwärme $C_p^{H_2O}$ des Krystallwassers äußert. Hierdurch läßt sich $C_p^{H_2O}$ auf die Bindungsfestigkeit Null extrapoliert und ergibt 11,6 cal. mol⁻¹. Dieser Wert entspricht der wahren Molwärme. Seine Abweichung von der makroskopisch ermittelten scheinbaren Molwärme von 18,02 cal. mol⁻¹, die 6,4 cal. mol⁻¹ beträgt, wird als Assoziationsanteil gedeutet. Zum Beweis werden die Hydratationsenthalpien der Krystallwassermolekülen herangezogen, die wie erwartet, einen Anstieg mit kleiner werdendem $V_M^{H_2O}$ ergeben. Der extrapolierte Grenzwert für die Bindungsfestigkeit Null beträgt 1.44 kcal. mol⁻¹. Er stellt gleichzeitig die Schmelzwärme des Eises bei dem Druck von 1 kg cm⁻² dar. Ferner wird festgestellt, daß in den Oxyden MgO, CaO und ZnO die aufgenommene Wassermolekeln bei der Bildung der Hydroxyde eine konstante Molwärme von 9,1 cal. mol⁻¹ unabhängig vom $V_M^{H_2O}$ besitzt, die gleich der des Eises ist. Mangels weiterer Unterlagen kann über diese Erscheinung nichts Näheres ausgesagt werden. Es ergibt sich die Möglichkeit, thermische Daten für krystallographische Zwecke in den Fällen zu verwenden, in denen die Ermittlung der Krystallklasse von Oxyden und Hydroxyden Schwierigkeiten bereitet. Eine Eichung der Bindungsfestigkeit der Krystallwassermolekülen wird mit Hilfe der Druckbeeinflussung des Volumens des flüssigen Wassers größtenteils durchgeführt. Diese Eichung ist deshalb möglich, weil die Dichten des festen und geschmolzenen Salzes einander gleich sind. So beträgt im $Al_2O_3 \cdot H_2O$ der Krystallisationsdruck 10^6 atm, im $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$ $10,4 \cdot 10^6$ atm, im $MgSO_4 \cdot H_2O$ $1,2 \cdot 10^6$, im $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ $5,8 \cdot 10^6$ atm. Ferner zeigt sich, daß das $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ umgelagert werden muß in $NaHCO_3 \cdot NaOH$, damit für das Monohydrat ein plausibler Wert von $7,4 \cdot 10^6$ atm. sich errechnen läßt. Teilt man die innere Verdampfungswärme λ_i des Wassers nach dem Verhältnis der wahren zur scheinbaren Molwärme in den wahren Anteil und den Assoziationsanteil auf und verwendet für den *Stefanschen Satz* die wahre innere Verdampfungswärme, so erhält man für $\phi = 4,38$, also fast den theoretischen Wert für nichtassoziierte Flüssigkeiten. Über die molare Oberflächenenergie Σ_M läßt sich nur so viel sagen, daß der Assoziationseinfluß eine geringe Verkleinerung des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung verursacht, wie der Vergleich der Polythermen der Oberflächenspannung von unpolaren mit polaren Flüssigkeiten ergibt. Die Eliminierung des Assoziationsanteils dürfte daher den Σ_M -Wert etwas erhöhen. Die Untersuchungsmethode der Hydrate ist gleichfalls anwendbar auf alle anderen Solvate wie Ammoniakate, Cyanide und dergl., so daß sich mit Hilfe des *Stefanschen Satzes* Strukturfragen assoziierter Flüssigkeiten weitgehend aufklären lassen.

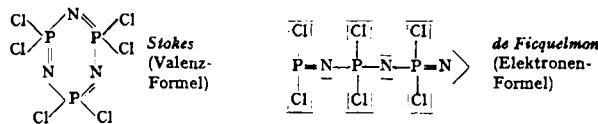
H. W. MELVILLE, Aberdeen: Über die Messung von Radikal-Konzentrationen.

Vorl. behandelt die Aufgabe, die Konzentration an freien Radikalen in Mol/l zu bestimmen, die an Oxydationen oder Polymerisationen in Gas- oder Flüssigkeitsphase teilnehmen. Bei den Konzentrationen 10^{-7} bis 10^{-6} Mol/l

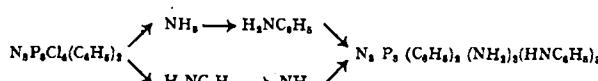
kommen direkte physikalische Meßmethoden (Paramagnetismus) nicht in Frage. Da die Menge der entstehenden Radikale durch eine Vielzahl einwandfreier Methoden bestimmt werden kann, andererseits im stationären Zustand durch den Zusammenhang: entstehende Radikale = Konzentration dividiert durch Durchschnittslebensdauer, gegeben ist, läßt sich das Problem auf eine Bestimmung der Durchschnittslebensdauer vereinfachen. Die Durchschnittslebensdauer läßt sich a) durch die Methode des „rotierenden Sektors“, b) durch die „Raum-Interferenz-Methode“ bestimmen. Beide beruhen darauf, daß Radikale auf Grund ihrer Zusammensetzung verschwinden. Im Fall a) wird die Reaktion durch mechanisch intermittierende Strahlung ausgelöst. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Frequenz des Lichtes. Es läßt sich eine exakte Theorie aufstellen und genau die Durchschnittslebensdauer der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Radikale berechnen. Lebensdauern bis zu 10^{-3} sec herab lassen sich so messen und Radikal-Konzentrationen von 10^{-6} Mol/l zuverlässig errechnen. Die andere Methode ist nur in der Gasphase brauchbar. Zwei Reaktionszonen werden von zwei getrennten, beweglichen Lichtstrahlen durchquert. Nähert man nun die Strahlenquellen genügend, so werden die Radikale der einen Zone mit denen der anderen reagieren. Der Nähерungsabstand ist damit ein Maß für die Lebensdauer unter festgelegten Bedingungen. Zwei Arten Radikale, die miteinander reagieren, werden bei einer dritten Methode durch verschiedene Strahlungsquellen erzeugt. Entstehen die Radikale zeitlich verschieden, so läßt sich das Verschwinden der einen oder der anderen Art bestimmen. Diese Methode ließ sich jedoch bisher nur mit NH_3 — aus der Photodissociation von NH_3 — und H-Atomen, die durch Zerlegung von H₂ entstanden waren, durchführen.

H. BODE, Kiel: Die Struktur der Phosphornitrichloride.

Für das trimere Phosphornitrichlorid, $N_3P_3Cl_6$, das niedrigste Glied der polymerhomologen Reihe $(NPCl_2)_n$, sind bezüglich der Anordnung der P- und N-Atome zwei prinzipiell verschiedene Strukturvorschläge gemacht worden, und zwar können diese entweder als P-N-Ring (*Stokes* 1895) oder als Kette (*de Ficquelmont* 1939) vorliegen. Da die Cl-Atome (*Bode* u. *Bach* 1942, *Bode* u. *Thamer* 1943) paarweise am Phosphor stehen, ergeben sich die Formelbilder:



Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten könnte durch Auftreten von Isomeren bei der Substitution erfolgen, denn bei der Einführung von zwei oder auch vier Gruppen an Stelle der Cl-Atome würden bei der Kettenformel drei Isomere entstehen. Das Fehlen von Isomeren ist dagegen kein Beweis für den Ring, sondern könnte auch dadurch gedeutet werden, daß einige Isomere nur in untergeordnetem Maße oder garnicht entstehen. Führt man dagegen drei Paare verschiedener Substituenten ein, so erhält man beim Ring unabhängig von der Reihenfolge der Substitution nur ein und denselben Stoff. Zur Durchführung der Untersuchung mußten die Bedingungen für die Darstellung von di-, tetra- und hexasubstituierten Produkten festgelegt werden. Da von den Aminen schon eine Reihe von hexasubstituierten Abkömmlingen bekannt waren, wurde diese Stoffgruppe der Untersuchung zugrunde gelegt. Das Ergebnis der Arbeiten, die von Dr. *Bülow* und Fr. Dr. *Liébau* durchgeführt wurden, ist folgendes: mit aromatischen Aminen gibt es außer den seit langem bekannten Hexaderivaten nur solche mit vier Substituenten, bei den aliphatischen Aminen wurden nur di- und hexasubstituierte Stoffe erhalten, mit Piperidin als heterocyclischem Amin nur das Hexaderivat. Alle Versuche, nur zwei aromatische, bzw. vier aliphatische Amin-Reste einzuführen, sind mißlungen. Somit konnte die erstrebte Einführung von drei Paar Aminen in cyclischer Vertauschung nicht durchgeführt werden. Doch konnte nach folgendem Reaktionsschema die Gleichheit von nur 2 Paaren der Cl-Atome bezüglich der Substitution erwiesen werden. Im Diphenyltetrachlor-triphosphornitril wurden die Cl-Atome durch NH_3 und Anilin in vertauschter Reihenfolge substituiert.



Das Resultat war, daß identische Produkte entstehen. Eine analoge Umsetzung mit Anilin und o-Tolidin erbrachte dasselbe Ergebnis. Diese Beobachtungen sind nur mit einer ringförmigen Anordnung der P- und N-Atome vereinbar.

Bei dem Versuch, durch Abspaltung zweier Anilin-Reste vom Hexaanilid des Trimeren zum Tetraanilid zu kommen, wurde $N_3P_3(HNC_6H_5)_4 \cdot HCl$ erhalten. Auch andere Phosphornitril-Verbindungen geben solche Addukte, und zwar wird die HCl-Menge geringer, je weniger Anilin-Reste die Molekeln enthalten. Von der stärkeren $HClO_4$ wird mehr angelagert; sogar die unsubstituierten Phosphornitrichloride bilden hiermit Additionsverbindungen: $N_3P_3Cl_6 \cdot HClO_4$ und $N_3P_3Cl_2 \cdot 2 HClO_4$. Die Abstufung der gebundenen Säuremengen läßt sich dahingehend deuten, daß es sich bei diesen Verbindungen um Oniumsalze handelt: $(N_3P_3Cl_6 \cdot H)ClO_4$.

An synthetisch dargestellten Präparaten werden die Titansysteme mit den Elementen Selen und Tellur vor allem röntgenographisch, pyknometrisch und magnetochemisch untersucht. Magnetochemisch zeigen sich in den beiden Systemen keine Besonderheiten. Durchgehend wird schwacher temperaturabhängiger Paramagnetismus gefunden, wie er für das Vorhandensein von starken Atombindungen zwischen den Metallionen charakteristisch ist. Das gleiche Ergebnis liefert die raumchemische Auswertung nach *Blitz*. Röntgenographisch kann nur der Konzentrationsbereich vom Dichalkogenid als oberer Phasengrenze bis dicht unter die Zusammensetzung des Monochalkogenides untersucht werden, da die titan-reichen Präparate dann so verwaschene Diagramme ergeben, daß die Linien nicht mehr vermeßbar sind. Die Auswertung ergibt, daß ein regelmäßiger Übergang vom Dichalkogenid (CdJ_2 -Typ) zum Monoohalkogenid (NiAs-Typ) besteht. $\text{TiSe}_{1,00}$: $a = 3,54 \text{ \AA}$, $c = 5,98 \text{ \AA}$, $c/a = 1,69$ $\rightarrow \text{TiSe}_{1,00}$: $a = 3,55 \text{ \AA}$, $c = 6,22 \text{ \AA}$, $c/a = 1,74$; $\text{TiTe}_{1,00}$: $a = 3,75 \text{ \AA}$, $c = 6,51 \text{ \AA}$, $c/a = 1,73$ $\rightarrow \text{TiTe}_{1,00}$: $a = 3,83 \text{ \AA}$, $c = 6,39 \text{ \AA}$, $c/a = 1,66$. Dabei durchlaufen in beiden Systemen die Werte der a - bzw. c -Achse ein Maximum bzw. ein Minimum, das etwa bei der Zusammensetzung $\text{AB}_{1,2}$ liegt.

In jeder Übersicht über die Chalkogenide der Manganiden-Reihe fehlten bisher die Titan-Systeme. Durch die vorliegende Arbeit — für VTe wurde gleichfalls NiAs-Struktur ($a = 3,80 \text{ \AA}$, $c = 6,12 \text{ \AA}$, $c/a = 1,60$) gefunden — ist diese Lücke geschlossen worden, um allgemeine Fragen zusammenfassend behandeln zu können und bei dieser Gesamtbetrachtung neue Fragen zur Diskussion zu stellen: a) So kann jetzt für die Molvolumina der Monochalkogenide eine vollständige Übersicht gegeben werden. b) Die bisherige Anschauung über die NiAs-Struktur, daß das Achsenverhältnis c/a gewissermaßen den Typ der Verbindung charakterisiere, da die Kationen zu „Ketten“ in Richtung der hexagonalen Achse angeordnet sind und in diesen bevorzugt Atombindungen auszubilden vermögen, ist für die Titan- und Vanadinchalkogenide zu modifizieren. Denn trotz Vorliegens starker Atombindungen zwischen den Kationen werden ganz hohe c/a -Werte gefunden, so daß also hier ein „kooperativer Gittereffekt“ derartiger Bindungen anzunehmen ist. c) Bei dem Übergang $\text{A}_2\text{B}_2 \leftrightarrow \text{AB}_2$ geben alle bisher untersuchten Systeme praktisch den gleichen Verlauf in der Änderung der Gitterkonstanten, wie er für die Titanselenide und -telluride kennzeichnend ist. Während man nun auf der AB_2 -Seite den Verlauf der Parameter mit einfachen elektrostatischen Überlegungen erklären kann (*Klemm* 1939), hat man es auf der AB -Seite mit einer Überlagerung von verschiedenen Effekten zu tun, von denen die bevorzugte Bildung von Lückengittern beim NiAs-Typ wohl der entscheidendste ist. d) Allgemein wird beim Übergang $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ eine immer lückenhaftere Gitterbesetzung gefunden. Innerhalb des Konzentrationsbereiches $\text{AB}_2 \leftrightarrow \text{A}_2\text{B}_2$ zeigen alle Gitter eine große Ähnlichkeit. So ist in allen Fällen die Zusammensetzung des Dichalkogenids eine fast vollständige. Bei Konzentrationsänderung der Phase werden nicht allein Metallionen in die Mittelebene des CdJ_2 -Gitters eingelagert, sondern gleichzeitig treten auch im Metalloidteilgitter zusätzlich Lücken auf. Diese Lückenbildung nimmt bis zur Zusammensetzung $\text{AB}_{1,2}\text{B}_2$ fast regelmäßig zu und bleibt dann annähernd bis $\text{AB}_{1,7}\text{B}_2$ konstant. Erst in diesem Gebiet — also gerade da, wo sich im Verlauf der Gitterkonstanten Maxima und Minima zeigen — nehmen diese Leerstellen wieder stärker zu. Die bevorzugte Fehlbesetzung gerade beim Monochalkogenid selbst, dürfte auch der Grund dafür sein, warum sich bei der Zusammensetzung AB Überstrukturen, in anderen Fällen sogar niedersymmetrische Strukturen bilden, die bei geringem Metalloidüberschuß in die einfache B 8-Struktur übergehen. Um die Frage zu entscheiden, ob beim Fortschreiten in der Reihe der Manganiden zwischen der Art des Metallions und der fehlerhaften Besetzung ein innerer Zusammenhang besteht, ist das vorhandene Untersuchungsmaterial noch nicht groß genug. Bei den Titan- und Vanadinchalkogeniden, bei den die stärksten Atombindungen zu erwarten sind, dürfte auch die Lückenbesetzung am größten sein. Aus diesen und anderen hier nicht vorgetragenen Ergebnissen läßt sich wohl generell der Schluß ziehen, daß zwischen der Bildung von Lückengittern und dem Vorhandensein von Atom-Bindungen zwischen den Metallionen ganz enge Beziehungen bestehen. Je größer diese sind, umso lückenhafter sind die Gitter gebaut.

Aussprache: *Fricke*, Stuttgart: fragt, ob die Existenz dieser lückenhaft besetzten Gitter voll gesichert ist, oder ob nicht doch Ungleichgewichtszustände vorliegen. Ist versucht worden, Verbindungen aus der Schmelze zu gewinnen bzw. nahe am Schmelzpunkt zu tempern und danach den Lückengittereffekt zu vergleichen? *Vortr.:* Bei den bisher benutzten Darstellungstemperaturen von 1000° , in Einzelfällen von 1200° , hatte man den Schmelzpunkt noch nicht erreicht. Die Temperungsduauer (2 Tage bei 800° , 2 Tage bei 1000° und nach nochmaligem Vermischen 2 Tage bei 1000° und dabei unveränderter Gitterkonstante) wurde für genügend erachtet. Dafür, daß die gefundenen Effekte reell sind, spricht, daß z. B. im gleichen System Ti/O teils vollständig, teils unvollständig (15% Lücken) besetzte Gitterstrukturen gefunden wurden. *Klemm*, Kiel: erinnert an das NbO (*Brauer* 1941) mit einem Höchstwert von 25% Lücken, die dann allerdings im Gitter regelmäßig angeordnet sind und eine Überstruktur bedingen. Bisher sind derartige Lückengitter nur an Chal-

FeCl_3 als erstes für Halogenide gegebene Beispiel scheint nicht zu stimmen, da die in der Literatur angegebene Struktur des FeCl_3 nach *Rüdorff* wahrscheinlich nicht zutrifft und nachgeprüft werden muß. *Fischer*, Hannover: Können über das Auftreten des kooperativen Gittereffektes der Atombindungen in der NiAs-Struktur schon Regelmäßigkeiten abgeleitet werden? *Vortr.:* verneint das und bedauert, daß die bisher so schön übersichtliche Deutung des Charakters des NiAs-Typs mit Hilfe des Ketteneffektes für die Titan- und Vanadinchalkogenide eine Modifizierung erfahren muß.

A. SCHLEICHER, Aachen: *Arbeit und Leistung analytischer Methoden*.

Es wird gezeigt, daß man diejenigen chemischen und physikalischen Vorgänge, welche dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre entsprechen und die analytisch genutzt werden, energetisch nach der von ihnen geleisteten Arbeit bewerten kann. Den Anstoß geben Versuche mit den — auch praktisch einfachen, billigen und doch genauen — Methoden der Analyse durch innere Elektrolyse. Da sich bei ihnen der analytische Vorgang im Inneren eines galvanischen Elementes abspielt und somit der analytische Vorgang beendet ist, wenn das Element stromlos ist, läßt sich die von ihm geleistete Arbeit und die Leistung selbst auf den analytischen Vorgang übertragen. Man kommt so zu einer Formel für die „analytisch genutzte Arbeit“ und die „analytisch genutzte Leistung“. Sie lassen sich in Volt-Coulomb und Volt-Ampere ausdrücken⁸⁸.

Man kann die in ihnen enthaltenen Arbeitsfaktoren zu einer neuen Gesetzmäßigkeit, dem „Leistungsgesetz“ zusammenfassen, welche dem Ohmschen Gesetz für die Elektrizitätsleiter erster Klasse entspricht und gelangt alsdann zu einer Widerstandsgröße, welche als „innerer Widerstand“ des analytischen Vorganges anzusehen ist. Sie folgt aus dem Verhältnis der beiden Arbeitsfaktoren. Dies wird an einer Reihe von praktischen Fällen aus der Elektroanalyse erhärtet⁸⁸). Sie zeigen, daß der Widerstand eine von der Verfahrenstechnik abhängige Größe ist und durch die Energie bedingt wird, welche man dem Vorgang zuführt.

Die neuen Begriffe gestatten die kinetische Behandlung auch anderer analytischer Methoden, welche bisher nur statisch erfaßt wurden. (Titrationskurven nach *J. M. Kollhoff*). Endlich führen sie zu einer stofflichen Fassung des zweiten und dritten Hauptsatzes der Wärmetheorie. Der erstere lehrt, daß die analytische Erfassung eines Bestandteiles mit 100%iger Genauigkeit nicht möglich ist und der letztere führt zum Allgegenwartstheorem der Elemente gemäß den Forschungsergebnissen von *J. und W. Noddack*.

Aussprache: *R. Fricke*, Stuttgart: weist auf den besonderen Wert quantitativer Bestimmungen durch „innere Elektrolyse“ bei dem heutigen Apparatemangel hin.

G. HAUPT, Harzburg: *Anwendungsgebiete und technologische Eigenschaften von Indium⁸⁹*.

Die Unterharzer Berg- und Hüttenwerke G. m. b. H., Oker, können bei vollem Betrieb bis zu 500 kg Indium im Jahr in Vier-Neuner-Reinheit herstellen.

Das ist natürlich noch relativ wenig mit Produktionszahlen anderer Metalle verglichen, jedoch für eine einzige Lagerstätte schon eine ganz beträchtliche Menge. Wir wissen, daß in USA große Mengen Indium neuerdings gewonnen werden, und auch russische Nachrichten deuten auf erhebliche Funde hin.

Es liegt nahe, das Anwendungsgebiet für ein relativ seltones Element in seinen pharmakologischen Verbindungen zu suchen. Die Ergebnisse sind jedoch zweifelhaft, und Indium ist danach nicht ohne weiteres pharmazeutisch verwendbar.

In Technik und Wissenschaft kann Indium als Thermometerfüllung für Hochtemperaturthermometer Verwendung finden. Auch lassen sich feine Fäden für Fadenkreuze herstellen.

Andererseits reizt die auffallende Duktilität des Metall, die die des Bleies bei weitem übertrifft zu Lagerversuchen, und es ist nicht zu verwundern, daß dort wo Indium in genügender Menge vorhanden ist, auch Lager mit Indium z. B. in Flugmotoren laufen.

Zum ersten Male ist es nun hier in den letzten Wochen gelungen, hochwertiges Indium mit einer Reinheit von 99,992% in größerer Menge betriebsmäßig herzustellen und es reizte zunächst, die üblichen technologischen Ver suche an diesem sehr reinen Werkstoff durchzuführen.

Reinindiumproben können nicht auf der Drehbank hergestellt werden, da sie verbiegen und schmieren. Die gegossenen Blöcke wurden deshalb in eine geeignete Form gespannt und die Flachstäbe herausgeschnitten. Die Prüfung erfolgte mit einem Meßbereich von 500 kg, und es ergab sich eine Zugfestigkeit von $0,3 \text{ kg/mm}^2$, bei Dehnungswerten bis 68%.

Kerbschlagproben aus Indium mit den Abmessungen $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$ und einem Bruchquerschnitt von $0,7 \text{ cm}^2$ wurden in einem 15 mkg-Schlagwerk geprüft.

Die Kerbschlagwerte stiegen von $0,7 \text{ mkg/cm}^2$ bei Normaltemperatur auf $1,8 \text{ mkg/cm}^2$ bei der Temperatur der flüssigen Luft.

⁸⁸) A. Schleicher: *Elektroanalytische Schnellmethoden*, 3. Aufl., Ferd. Enke, Stuttgart 1947.

⁸⁹) Vgl. diese *Ztschr. f. 347* [1942].

Dichte elektrolytische Überzüge von Indium auf verschiedenen Metallen wurden leicht aus schwefelsaurer Lösung erhalten. Die polierfähigen Abscheidungen dürfen da Anwendung finden, wo auf hartem Werkstoff besonders weicher verlangt wird. So ließen sich auch Sinteresienlager auf ihrer Innenseite mit Indium überziehen. Es wäre denkbar, sie da anzuwenden, wo Öl störend wirkt.

Um überhaupt zu untersuchen, ob Indium mit Stahl legierbar ist, was aus der Stellung des Indiums im Periodischen System denkbar wäre, wurden im Tamman-Ofen ein Werkzeugstahl mit 0,78% C und ein Einsatzchromnickelstahl (ECN 25) mit Indium so verschmolzen, daß der erste 3%, der zweite 0,5% Indium im Kern aufwies. Auch reines Eisen ließ sich mit Indium ohne jede Schwierigkeit legieren.

O. GLEMSER, Aachen: Über Molybdänoxyde und Molybdänblau (mit Fr. Dipl.Chem. G. Lutz).

Von den Molybdänoxyden sind bis jetzt nur MoO_3 und MoO_5 durch Röntgenanalyse bestätigt worden. Durch Synthese aus Molybdänmetall und Molybdäntrioxyd wurden Oxydgemische im Bereich von $\text{MoO}_{0,11}$ bis $\text{MoO}_{1,09}$ hergestellt und zweimal tagelang auf 600° in Argon-Atmosphäre erhitzt. Durch Analyse, Röntgenaufnahmen und elektrische Widerstandsmessungen wurden folgende Phasen festgestellt: α -Phase von MoO_3 bis $\text{MoO}_{1,05}$, β -Phase von $\text{MoO}_{1,05}$ bis $\text{MoO}_{1,09}$ beständig, γ -Phase von $\text{MoO}_{1,05}$ bis $\text{MoO}_{1,09}$ beständig. Zwischen den Existenzbereichen der Phasen sind Zweiphasengebiete der α - und β -Phase, bzw. der β - und γ -Phase. Die β -Phase zerfällt oberhalb 650° in Molybdäntrioxyd und Molybdändioxyd.

Das einfache Molybdänblau wird unterteilt in Molybdänblauoxyde und Molybdänblauhydrate, bei letzteren kann man noch röntgenamorphe und kristalline Blauhydrate unterscheiden. Bei den Molybdänblauoxyden handelt es sich im wesentlichen um wenig reduziertes Molybdäntrioxyd (etwa $\text{MoO}_{1,05}$), das in manchen Fällen beim Liegen an der Luft wieder in MoO_3 übergeht. Für die Molybdänblauhydrate gibt es zahlreiche Bildungsreaktionen: a) Molybdäntrioxyd oder Molybdate in Lösung oder aufgeschämmmt, werden reduziert, b) Molybdän wird oxydiert, c) Umsetzungsreaktionen zwischen Verbindungen des sechswertigen Molybdän mit Verbindungen niedriger Wertigkeit werden durchgeführt. Bei allen Reaktionen, in denen Molybdänblau aus Lösungen ausfällt, entstehen röntgenamorphe, lösliche Produkte. Für zwei nach verschiedenen Methoden gewonnene Blaupräparate wurde durch isobaren Abbau (bei kontinuierlicher Wasserabgabe) die Zusammensetzung $\text{MoO}_{1,05} + n\text{H}_2\text{O}$, bzw. $+ 15\%$ H_2O , sichergestellt. Ein kristallines Molybdänblauhydrat bildet sich bei der Reduktion von in Salzsäure aufgeschämmtem Molybdäntrioxyd mit Zinn(II)-chlorid, Zink, Aluminium und Molybdän, oder bei Stehenlassen eines wässrigen Molybdäntrioxyd-Schlammes mit Molybdän. Analyse und isobarer Abbau lassen dieses Präparat als $\text{MoO}_{1,05} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O} = \text{Mo}_{1,05}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, als Monohydrat des $\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{11}$, formulieren. Der Reduktionsgrad $\text{MoO}_{1,05}$ stimmt mit den Angaben von Hein überein, der für kolloide Molybdänblau-Lösungen den Reduktionsgrad $\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{11}$ feststellte. Der Rückstand ist, obwohl analytisch die Zusammensetzung $\text{MoO}_{1,05}$ ermittelt wurde, nicht mit der β -Phase identisch, sondern besteht aus MoO_3 und MoO_5 . Es läßt sich deshalb der Schluß ziehen, daß diesem Hydrat ein Oxyd $\text{MoO}_{1,05} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ zugrunde liegt, in dem vier- und sechswertiges Molybdän enthalten ist. Ein weiteres Hydrat von blauer Farbe der Formel $\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde gefunden. Auch sein Abbauprodukt besteht aus MoO_3 und MoO_5 , neben wenig $\text{MoO}_{1,05}$, das aus MoO_3 und MoO_5 bei der Endtemperatur des Abbauvorganges von 530° sich gebildet hat.

Wie beim Molybdäntrioxyd entsteht auch aus Molybdäntrioxydhydraten durch gelinde Reduktion Molybdänblau. Ein aus $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Reduktion gewonnenes Blauhydrat zeigt noch das Gitter des Ausgangsmaterials. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei der Reduktion von $\text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Möglicherweise liegt hier ein Gemisch von amorphem Molybdänblauhydrat mit nicht umgesetztem Hydrat vor; denkbar ist aber auch ein geringer Sauerstoff-Entzug des zugrundeliegenden Oxyds, ohne daß das Gitter Veränderungen erleidet.

Bei längerem Lagern an der Luft geht das kristalline Blauhydrat $\text{Mo}_{1,05}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Wasserabnahme und Oxydation teilweise in MoO_3 über, das gleiche wurde auch bei einem amorphen Blauhydrat beobachtet. Ein anderes amorphes Molybdänblauhydrat verhält sich entgegengesetzt; nach 4 Jahren ist es vollständig in $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übergegangen.

Aussprache: R. Fricke, Stuttgart: führt aus, daß bei aktiven Stoffen die Phasenbreite größer sein könnte als bei inaktiven, was im Hinblick auf die oxydischen Abbauprodukte der Molybdänblauhydrate gegebenenfalls zu berücksichtigen sei.

M. GOEHRING, Heidelberg: Zur Kenntnis der niederen Oxyde und Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Leitet man in der Kälte gleiche Volumina von trockenem SO_2 und von NH_3 zusammen, so entsteht ein gelbes kristallisiertes Produkt, $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ (nach Jander Thionylammoniumsulfat). Die Hydrolyse liefert neben Ammoniumhydrogensulfat Sulfat und Trithionat in äquimolekularer Menge. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ aus intermedial gebildetem $\text{S}(\text{OH})_2$ und aus HSO_3^- entsteht. In erster Stufe erleidet $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ eine

Disproportionierung zu SO_3^{2-} und S^{4+} , das durch Anlagerung von 2NH_3 stabilisiert ist. Die Reaktion ist abhängig von der Darstellungstemperatur; bei höherer Temperatur tritt die Disproportionierungsreaktion stärker hervor. Wird die gelbe Substanz einige Zeit auf höhere Temperatur (50° bis 80°) erhitzt, so verschwindet Hydrogensulfat unter den Hydrolysenprodukten vollständig, dafür tritt neben Sulfat und Trithionat $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ und Imidodisulfonat auf, daneben scheidet sich Schwefel ab, und es werden beträchtliche Mengen von Schwefelstickstoff, N_2S_4 , gebildet. Die Bildung von N_2S_4 aus einer Substanz, die neben Schwefel der Oxydationsstufe + 4 Schwefel der Oxydationsstufe + 2 enthält, wird verständlich, wenn man die Konstitutionsformel von N_2S_4 betrachtet. Aus der Disproportionierung des $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_2$ werden sämtliche Hydrolysenprodukte dieser Substanz qualitativ und quantitativ gedeutet.

Die Untersuchung, die fortgesetzt wird, ist gemeinsam mit Herrn H. W. Kaloumenos ausgeführt worden.

H. ELSNER v. GRONOW, Gesecke: Die Herstellung von Gipsschlackenzementen.

Gipsschlackenzement ist scharf abgeschreckte, glasige Hochofenschlacke die durch Vermahlung mit Sulfaten zu hydraulischen Bindemitteln verarbeitet worden ist. Alle Eigenschaften dieser Erzeugnisse lassen sich aus Betrachtungen über die Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten und übersättigter Lösungen ableiten. Die Bewertung der Hochofenschlacken geschieht zweckmäßig nach dem sogen. „Restverfahren“. Dabei wird alle Tonerde in der glasigen Schlacke auf Gehlenit umgerechnet, alles Magnesiumoxyd als Äkermanit. Nach Abzug der in diesen beiden Verbindungen gefundenen Mengen Kalk und Kieselsäure von den analytisch in der Schlacke gefundenen Mengen erhält man einen „Rest“ Calciumoxyd und einen „Rest“ Kieselsäure. Ist das Mol-Verhältnis Kalk : Kieselsäure dieser Reste über 1, so ist die Schlacke hydraulisch verwendbar. Schlacken mit dem Restfaktor 1,3 gelten als gut, Schlacken mit dem Restfaktor 1,6 als ausgezeichnet. Die Ursachen für die hohe Reaktionsfähigkeit scharf abgeschreckter Schlacken werden in Parallel gesetzt zu der von Jenckel gefundenen höheren Reduktionsfähigkeit der Lösungen glasiger Arsensäure im Vergleich zu denen von oktaedrisch kristallisierter Arsensäure.

Aussprache: Auf Anfrage wird mitgeteilt, daß Gips-Gehalte unter 8% bei geeigneter Auswahl der Hochofenschlacken schon die Herstellung von Gipsschlackenzementen ermöglichen. Durch die Auswahl abgeschreckter Schlacken sind so geringe Gips-Gehalte ermöglicht worden, daß man Gipsschlackenzemente herstellen kann, die mit Portlandzementen in beliebigem Verhältnis mischbar sind.

Donnerstag Vormittag

R. BEHNISCH, Elberfeld: Neue schwefel-haltige Chemotherapeutika. Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in dieser Ztschr.

H. SCHMIDT, Elberfeld: Weiterentwicklung chemotherapeutisch wirksamer Antimon-Verbindungen (Solutibosan).

Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in dieser Ztschr.

A. SCHÖBERL, Würzburg: Eine neue Methode zur Einführung von Schwefel in Eiweißstoffe⁴⁰.

Aussprache: Micheel, Münster: Schwefel läßt sich nach unseren Untersuchungen, die andersartige Ziele verfolgen, unter sehr milden Bedingungen bei Zimmertemperatur in Eiweißstoffe mit Thio-formamid oder mit Di-thio-ameisensaurem Salz einführen. Die Kondensationsprodukte enthalten 5—6% Schwefel und mehr. Außer der ϵ -Aminogruppe des Lysins reagieren auch Arginin-Reste; auch Des-amino-Eiweißstoffe zeigen eine Umsetzung. Mit Di-thio-ameisensaurem Salz reagieren Arginin-Reste nicht. Der Schwefel-Gehalt der Kondensationsprodukte ist etwa proportional dem Lysin-Gehalt der betreffenden Eiweißstoffe.

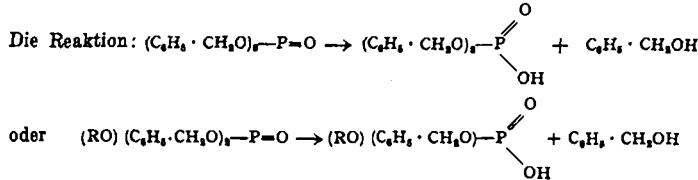
A. R. TODD, Cambridge: Studien über Ester der Phosphorsäure und der Polyphosphorsäuren im Hinblick auf die Nucleotidsynthese.

Seit meinem Göttinger Vortrag⁴¹) haben wir die Totalsynthese der Ribonucleoside (Cytidin, Uridin, Adenosin, Guanosin) durchgeführt und beschäftigen uns jetzt immer mehr mit der echten Nucleotid-Synthese, d. h. Phosphorylierung und Polyphosphorylierung der Nucleoside. In verschiedenen Abhandlungen aus meinem Laboratorium haben wir die Darstellung von Dibenzyl-chlorophosphonat und seine Anwendung zur Phosphorylierung von Aminen und Alkoholen beschrieben, dazu eine eigenartige Phosphorylierungsmethode, die sich auf eine Reaktion zwischen Dibenzylphosphit und Polyhalogen-Verbindungen in Gegenwart von Basen gründet. Die Anwendung dieser Methoden gibt als erste Reaktionsprodukte Dibenzylphosphorsäureester die durch partielle Entbenzylierung Ausgangsmaterialien für die Synthese von Polyphosphorsäureestern geben können. (Synthese der Muskeladenylsäure und der Adenosin-diphosphorsäure; Juli-Heft des J. chem. Soc. [London]). Hier sei ein kurzer Bericht gegeben über einige interessante

⁴⁰) Vgl. diese Ztschr. 60, 7 [1948].

⁴¹) Diese Ztschr. 59, 22 [1947].

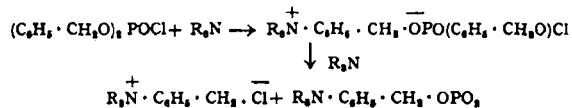
Reaktionen, die wir beim Studium der Phosphorsäureestere machen möchten, haben, darunter eine neue Reaktion der Phosphorsäureester.



kann durch schwach saure Hydrolyse erfolgen (Baddiley u. Todd) doch kann dieses Verfahren bei leicht spaltbaren Verbindungen manchmal gefährlich sein.

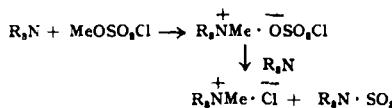
Abspaltung einer Benzyl-Gruppe kann auch durch Hydrierung erfolgen. Wir haben (Clark u. Todd) die Bedingungen dafür eingehend studiert und gezeigt, daß sie am besten in Gegenwart von Natriummethylat erfolgt; weitere Hydrierung des so entstehenden Natriumsalzes geht sehr viel langsamer, so daß man die Hydrierung nach der Entfernung einer Benzyl-Gruppe leicht unterbrechen kann.

Das dritte Verfahren — unsere „Quartärisierungs-Methode“ — ist vielleicht das interessanteste und stammt aus einigen Versuchen zur Verbesserung von Ausbeuten bei der Phosphorylierung von Alkoholen durch Dibenzylchlorophosphonat in Gegenwart von tertiären Basen. Es hat sich herausgestellt, daß Dibenzylchlorophosphonat eine Zersetzung durch Pyridin erleidet. Solch eine Zersetzung von Chlorophosphonaten beim Erhitzen mit Pyridin ist zwar früher von Gerrard beobachtet, aber nicht aufgeklärt worden. Die Zersetzung geht noch schneller, wenn man starke aliphatische Basen benutzt, z. B. *N*-Methylmorpholin zersetzt Dibenzylchlorophosphonat so schnell, daß es zur Phosphorylierung unbrauchbar ist. α -substituierte Pyridin-Derivate sind in dieser Hinsicht weniger aktiv und 2,6-Lutidin kann mit Vorteil anstatt Pyridin bei der Phosphorylierung gebraucht werden. Die Ausbeuten werden dabei merklich besser. Der Mechanismus der Zersetzung scheint folgender:



Es führt also mit *N*-Methylmorpholin zu *N*-Benzyl-*N*-methylmorpholiniumchlorid und Benzylmetaphosphat.

Es ist bemerkenswert, daß man hier eine vollkommene Analogie zwischen Schwefel und Phosphor hat, denn folgende Zersetzung ist bei Chlorosulfonaten bekannt.

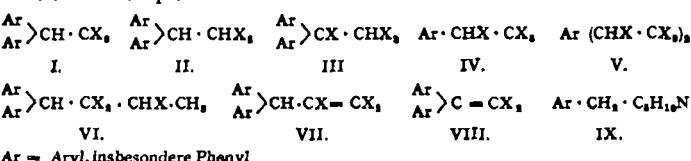


Es lag nahe, eine Übertragung dieser Reaktion auf Ester der Phosphorsäure und Polyphosphorsäure zu versuchen. Als ersten Fall haben wir Tetra-benzyl-pyrophosphat mit *N*-methylmorpholin erwärmt. Es entstand in glatter Weise eine quartäre Verbindung, die durch verdünnte Säure in Tribenzyl-pyrophosphat und *N*-Benzyl-*N*-methylmorpholinium-Salz zerfiel. Ebenso, wenn auch in etwas schlechterer Ausbeute, lieferte Tribenzylphosphat Dibenzylphosphat. Die Reaktion ging nur schwierig bei Trialkylphosphaten und anscheinend nicht mit Triarylphosphaten. So liefert Dibenzylphosphit Monobenzylphosphit in vorzüglicher Ausbeute.

R. RIEMSCHNEIDER, Berlin: *Konstitution und Wirkung von Insektiziden*.

Unsere Kenntnis von der Insektenphysiologie sowie der Wirkweise der bereits bekannten insektiziden Substanzen ist gering. Der heute im Vordergrund des Interesses stehende Begriff kontakt-insektizide Wirkung läßt sich schwer definieren und muß kritisch beurteilt werden, zumal er z. T. aus praktischen Gesichtspunkten heraus abgeleitet worden ist, ähnlich wie die kürzlich für Kontakt-Insektizide auf Halogenkohlenwasserstoffbasis festgesetzte untere Molekülgröße. Die für Halogenkohlenwasserstoffe vor allem auf Grund des Vergiftungsbildes angenommene Nervengiftwirkung ist noch nicht für alle insektizid wirksamen Verbindungen dieser Stoffklasse bewiesen, ebenso wenig wie die Art des Gifttransports u. a.

Um zum Auffinden neuer insektizider Substanzen die bereits gesammelten Erfahrungen nutzbar machen und gewisse Richtlinien aufstellen zu können, habe ich vor kurzem⁴⁴) unter dem oben gemachten Vorbehalt für kontakt-insektizide Substanzen zwischen Kontaktophoren und Auxokontakten unterschieden, abgeleitet aus Untersuchungen über unsymmetrisch substituierte Diarylalkan- und -alken-Halogenkohlenwasserstoffe. Als Kontaktophore lassen sich z. B. ansprechen:



⁴⁴) Diese Ztschr. 59, 250 [1947].

Die Gruppierung I und II sind weniger wirksam als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Durch Einführung von ein oder zwei Substituenten in bestimmter Stellung der aromatischen Reste der Kontaktophoren (und zwar p-Stellung bei I, II, III, VI, VII, VIII; o-Stellung bei IX u. a.) läßt sich — allerdings nicht ausnahmslos, aber weitgehend — die kontakt-insektizide Wirkung dieser Verbindungen im positiven bzw. negativen Sinne beeinflussen. Positive Auxokontakten sind: F, Cl, ferner CH₃, CH₂O, z. T. NO, u. a. Negative Auxokontakten sind: COOH, C₆H₅, C₆H₄, J, NH₂, z. T. OH u. a.; eine Mittelstellung nehmen ein: Br, C₆H₅, u. a. Bei gleichzeitiger Einführung einer größeren Zahl von Auxokontakten in die oben genannten Kontaktophoren werden die Verhältnisse komplizierter. Über die zur Erzielung der wirksamsten Verbindungen günstigste Stellung der Auxokontakten lassen sich nicht immer Voraussagen machen (vgl. APM- und DDT-Reihe⁴⁵)). Typische Beispiele dafür, wie sehr es gerade auf den räumlichen Bau der Moleköl ankommt, sind die Isomeren des Hexachlor-cyclohexans (668- bzw. HCH-Wirkstoff), des M 410-Wirkstoffes und anderer hochhalogenierter cyclischer Verbindungen⁴⁶).

Die Wirkweise der genannten Verbindungen kann nicht durch Teilkomponenten erklärt werden, wie es z. B. die Läugersche oder Martin-Wain-sche Theorie versucht haben (lipidlösliche und toxische Komponenten); denn wir dürfen heute mit ziemlicher Gewißheit annehmen, daß der Begriff toxische Komponente — wenn er überhaupt gebraucht werden soll⁴⁷) — sehr weit gefaßt werden muß⁴⁸). Vorläufig können wir mit den Begriffen Kontaktophoren und Auxokontakten nur in der Weise arbeiten, daß wir sagen, die kontakt-insektizide Wirkung der im wesentlichen empirisch aufzufindenden Kontaktophoren läßt sich durch Einführung auxokontakter Bauelemente im positiven und negativen Sinne beeinflussen.

K. DIMROTH, Marburg/Lahn: *Über die Solvatochromie organischer Farbstoffe, ein Beitrag zum Mesomerieproblem⁴⁹*.

An Hand einer großen Zahl bekannter bzw. neu dargestellter Farbstoffe aus den verschiedensten Klassen der organischen Chemie wurde zunächst untersucht, welche prinzipiellen konstitutionellen Voraussetzungen bestehen müssen, damit die Farbstoffe eine ausgeprägte Solvatochromie aufweisen, d. h. sich in verschiedenartigen Lösungsmitteln mit deutlich verschiedenen Farben lösen. Alle die Stoffe, bei denen die Solvatochromie nicht durch einen verschiedenen Assoziationsgrad (Scheibe) oder durch eine Tautomerie (Azo-naphthol, Kuhn) bedingt ist, bei denen sie vielmehr auf eine Veränderung des Zwischenzustandes (Mesomerie) zurückgeführt werden kann, müssen 1. ein genügend bewegliches leicht polarisierbares Elektronensystem und 2. zwei verschiedenen aufladbare Atome oder Atomgruppen enthalten. Durch die mehr oder weniger stark wirksamen Polarisationskräfte der Lösungsmoleküle wird dann der wirklich vorhandene Zustand des Farbstoffes in der Lösung mehr oder weniger nach der einen oder anderen Grenzformel hin verschoben.

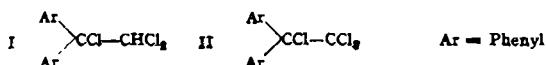
Es lassen sich zwei Gruppen von Verbindungen unterscheiden:

Bei der ersten, den „vorwiegend unpolaren Farbstoffen“ vom Typus des

⁴⁴) Pharmazie 3, 115, [1948]; vgl. auch diese Ztschr. 59, 145 [1947].

⁴⁵) Pharmazie 1, 206/207 [1946].

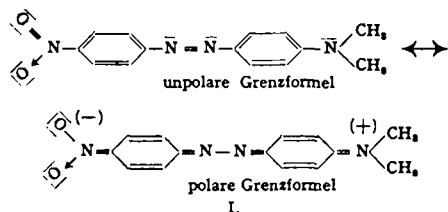
⁴⁶) Über diesen Punkt wurde im Anschluß an den auf der Berliner Dozententagung gehaltenen Vortrag⁴⁸) diskutiert, wie wir ergänzend nachfragen: Kaul, Berlin: Die Wirkung kontakt-insektizidier Substanzen wird wahrscheinlich konstitutionell durch die Anwesenheit einer lipidlöslichen und einer toxischen Komponente in der Moleköl bedingt. Dadurch wird auch ihre Eindringungsvermögen in die Chitincuticula der Insekten erklärt. Die toxische Wirkung ist als die eines Nervengiftes bewiesen. Allein schon dadurch, daß nach Durchdringung der Epitica der Stoff entlang den Nervenbahnen vorwärtsdringt und bei verschiedenen Insekten die Autotomierung von Gliedmaßen in bestimmter Reihenfolge hervorruft, bevor sie der Giftwirkung endgültig erliegen. Vortr.: Wenn man unter Komponenten Begriffe versteht, wie sie 1944 von Läuger (lipidlösliche Komponente: Trichlormethyl-Gruppe; toxische Komponente: p-Chlorphenylgruppe) oder Martin und Wain (lipidlösliche Komponente: p-Chlorphenyl-Gruppe; toxische Komponente: Trichlormethylgruppe, HCl-Abspaltung) gebraucht werden sind, so trifft dies offenbar nicht zu. Innerhalb der Halogenkohlenwasserstoffklasse ist Fettlöslichkeit zwar eine notwendige Bedingung für gute Kontaktgiftwirkung. Die charakteristische biologische Wirkung dürfte sich jedoch weder durch diese Eigenschaft, noch durch eine Teilkomponente der Moleköl erklären lassen. Man beachte die außerordentliche Spezifität des γ -Hexachlor-cyclohexans. Der Begriff toxische Komponente muß, wenn er überhaupt gebraucht werden soll, sehr weit gefaßt werden. Die Verbindung α,β -Trichlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan ist, wie ich in meinem Vortrag ausgeführt habe, verglichen mit α,β -Dichlor- α -chlor- α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan unwirksam, so daß man hier als Träger der Kontaktgiftwirkung (toxische Komponente) Gruppierung I ansehen müßte (mit auxokontakten Chloratomen).



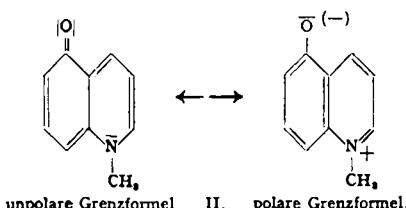
Die Gruppierung II kommt dagegen als Träger der Kontaktgiftwirkung nicht in Frage, obwohl im Dichlorerivat die „notwendigen“ lipidlöslichen und toxischen Komponenten nach früheren Definitionen vorhanden sind. Von einer toxischen Komponente wird man nur innerhalb einer bestimmten Molekelanordnung reden können; z. B. wird in der Alkoholreihe $C_nH_{2n+1}OH$ durch Zunahme der C-Zahl der Einfluß der toxischen Hydroxyl-Gruppe herabgesetzt u. a. w.

⁴⁷) Demnächst ausführlich in Liebigs Ann. Chem.; vgl. auch diese Ztschr. 59, 188 [1947].

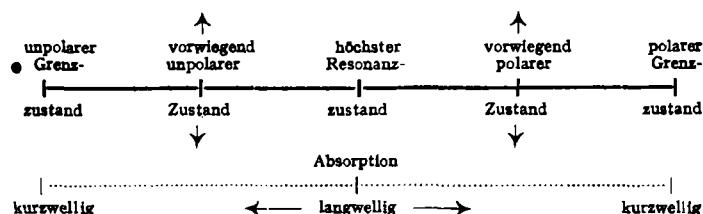
p-Nitro-p'-dimethylamino-azobenzols (I) rückt mit steigender polarisierender Kraft des Lösungsmittels die Absorption ins Langwellige:



Bei der zweiten Gruppe, den „vorwiegend polaren Farbstoffen“ vom Typus des 5-Oxy-chinolinium-betain (II) wird durch die gleiche Reihenfolge der Lösungsmittel die Absorption ins Kurzwellige verschoben:

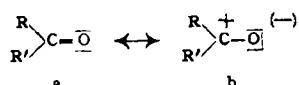


Dies wird darauf zurückgeführt, daß in jedem Fall eine Begünstigung des zwischen den Grenzformeln liegenden Zustandes als des Zustandes höchster Resonanz zu einer Verschiebung der Absorption ins Langwellige führt. Bei den vorwiegend unpolaren Farbstoffen erreicht man diese Verschiebung „zur Mitte hin“ durch steigende Polarisation, bei den vorwiegend polaren Farbstoffen jedoch wird der Zustand der Molekel durch steigende Polarisation noch mehr in Richtung auf die polare Grenzordnung verschoben, die Ausbildung des Zwischenzustandes also erschwert.



Durch Untersuchungen an einem sehr großen Material konnten die Erscheinungen der Solvatochromie geklärt werden. „Solvatochromie“ in einem erweiterten Sinne weisen aber die meisten organischen Verbindungen auf, wenn man deren Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln genauer untersucht. Das hier aufgestellte Prinzip erlaubt jetzt umgekehrt aus dem spektralen Verhalten eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln Rückschlüsse auf dessen wirklichen Zustand in der Lösung zu ziehen. Man kann aus der Richtung der Verlagerung der Absorptionsbanden beim Übergang von einem Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstanten zu einem solchen mit hoher DK — das gleiche gilt natürlich auch für andere polarisierende Einflüsse — die Lage des Zwischenzustandes erkennen, d. h. man kann jetzt experimentell prüfen, ob und in welcher Weise Mesomerie vorliegt. Hierdurch dürfte die mit Recht kritisierte Willkür, die der Behandlung der Mesomerie oft anhaftet, weitgehend ausgeschaltet werden.

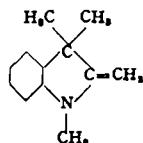
Mit Hilfe der gewonnenen Vorstellungen ist es ferner möglich, das Problem „Konstitution und Farbe“ wesentlich weiter zu fassen. Es lassen sich fernerhin ganz spezielle Aussagen über das Zustandekommen und die Zuordnung bestimmter Absorptionsbanden in organischen Molekülen treffen, wie am Beispiel der Ketone und Ester einerseits und der Säuren andererseits gezeigt werden soll: Wie Scheibe gefunden hat, wird ein UV.-Band mit steigender DK des Lösungsmittels bei den ersten beiden Verbindungen ins Langwellige, bei der letzteren aber ins Kurzwellige verschoben; die ersten beiden Absorptionsbanden gehören also zum Typus der vorwiegend unpolaren, die letztere zu dem der vorwiegend polaren Verbindungen. Der wirkliche Zustand der C=O-Bindung, deren bewegliche π -Elektronen mit dem Licht in Wechselwirkung treten, ist also im ersten Falle mehr auf Seiten der Grenzformel a, im letzteren mehr auf Seiten der Grenzformel b:



L. M. COENEN, Uerdingen: Reaktionen heterocyclischer Methylenbasen mit aktiver Methylen-Gruppe.

Heterocyclische Basen, die eine Äthylen-Lücke besitzen, deren α -C-Atom Glied des Ringsystems ist und unmittelbar mit einem N-Atom im Ring verbunden ist, zeigen im reaktiven Verhalten ihrer Methylen-Gruppe und in den Eigenschaften ihrer Derivate im Gegensatz zu den durch negative Reste aktivierten methylen-gruppenhaltigen Verbindungen vom Typ des Acetessigesters weitgehende Ähnlichkeit mit den Aminen. So läßt sich Fischersehe Base mit Säurechloriden in der CH_2 -Gruppe acylieren. Andererseits lagert sich die

Base mit ihrer Methylen-Gruppe an Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen an. Der Umsatz mit Isocyanaten ergibt N-substituierte ω -Carbonsäureamide. Die Geschwindigkeit der Addition zeigt die gleiche Abhängigkeit

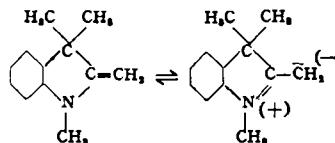


von der Konstitution des Isocyanates wie sie beim Umsatz mit aromatischen Aminen bekannt ist. Mit Keten und Diketen setzt sich Fischersehe Base zum ω -Acetyl- und ω -Acetoacetyl-Derivat um. Auch die durch Substitution an der CH_2 -Gruppe entstehenden Derivate der Fischersehe Base zeigen sehr nahe Verwandtschaft zu den entsprechenden Derivaten der Amine. Die ω -Carbonsäureester der Fischersehe Base, die leicht durch Umsatz der Base mit Chlorameisensäureestern erhältlich sind, lassen sich nicht durch Verseifung in die freie Carbonsäure überführen, sondern zerfallen beim Erhitzen mit wässriger Schwefelsäure in freie Fischersehe Base, CO_2 und Alkohol bzw. Phenol. Die ω -Carbonsäure der Fischersehe Base ist also ebenso wenig beständig wie die ihr analogen Derivate der Amine, die Carbaminsäuren.

Ein ähnlicher Zerfall tritt beim Umsatz von ω -Acylverbindungen der Fischersehe Base mit Methylmagnesiumbromid ein, indem auch hierbei die freie Base abgespalten wird, analog dem Verhalten von Säureamiden beim Umsatz mit Grignard-Verbindungen.

Einen gewissen amin-artigen Charakter zeigen auch die β -Methylen-Gruppen solcher α -substituierter Äthylen, deren ω -C-Atom zwar nicht Glied eines Ringsystems ist, aber unmittelbar über den Phenyl-Kern unter dem aktivierenden Einfluß von Aminstickstoffatomen stehen. So gelang es z. B. das Tetramethyldiaminodiphenyläthylen an Nitrophenylisocyanat zu addieren.

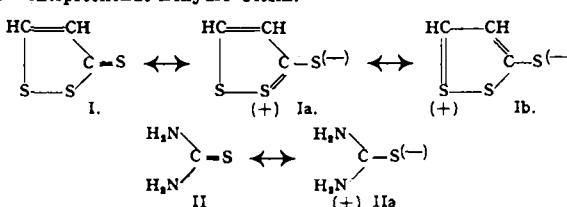
Als Grund für die amin-artige Reaktionsweise der oben aufgeführten Äthylen-Derivate dürfte nach W. Hückel eine stärkere Beteiligung des intramolekularen Ionenpaares an der Mesomerie des Äthylen anzunehmen sein:



In der ionoiden Formel, in der das Elektronenpaar der Lücke als einsames Paar zum β -C-Atom verschoben ist, zeigt die β -CH₂-Gruppe weitgehende strukturelle Ähnlichkeit mit einer Amino-Gruppe.

A. LÜTTRINGHAUS, Halle/S.: Über Trithione.

Nach kurzer Besprechung der Konstitutionsermittlung dieser von Böttcher entdeckten neuen Klasse von Schwefelverbindungen mit dem charakteristischen Grund-Heteroclycus I (bzw. in den zwitterionischen Formen Ia und Ib⁴⁰) durch Vortr. und E. Schoon werden Versuche zur Aufklärung des Bildungsschemismus aus Olefinen und Schwefel (mit H. B. König) geschildert, nach denen durch Substitution in der Allylstellung über α -ungeättigte Mercaptane Di- und Trisulfide entstehen. Letztere zerfallen thermisch in Trithion und das entsprechende Dihydro-Olefin.



Die Trithione addieren Schwermetallsalze und Alkylhalogenide aus den zwitterionischen Grenzformeln heraus; wie beim Thion-Schwefel den Alkylrest auf. Herr Kollege Eistert machte freundlicherweise auf ähnliches Verhalten der Thiopyrone aufmerksam. Aus den Addukten lassen sich leicht Alkylmercaptane abspalten. Die Untersuchung der Absorptionspektren (mit W. Cleve) ergibt bei den Addukten nur geringe Verschiebung der Absorption zum Kurzweligen hin. Bei den freien Trithionen scheint demnach die zwitterionische Form die vorherrschende zu sein.

H. STAUDINGER, Brackwede: Quantitative chemische Bestimmung der Nebennierenrindenhormone.

Durch die Arbeiten von Reichstein, Kendall u. a. wurde bewiesen, daß den in Nebennierenrinden vorkommenden Hormonen die -COCH₂OH-Gruppe am C-Atom 17 des Sterin-Skeletts gemeinsam ist. Eine Veränderung an dieser Gruppe ist gleichbedeutend mit einer Auslöschung der biologischen Wirksamkeit. Dazu entwickelte Reichstein folgenden Gedanken: Langenbeck konnte zeigen, daß bestimmte aromatische Verbindungen mit der -COCH₂OH-Gruppierung eine Esterase-Wirksamkeit haben können. Verzar zeigte, daß das

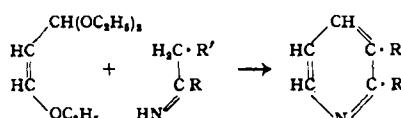
⁴⁰ Vgl. das Referat des Vortrages der Berliner Dozententagung; diese Ztschr. 59, 244 [1947].

Nebennierenrinden-Hormon Coferment einer Phosphorylase ist. Mithin besitzt die $-\text{COCH}_2\text{OH}$ -Gruppe am Sterin-Skelett eine Esterase-Wirkung im Sinne *Langenbecks*, die sich speziell auf die Phosphorsäure-Veresterung und -Verseifung bezieht. Daraus ergibt sich, daß eine chemische Bestimmung des Nebennierenrinden-Hormons die genannte $-\text{COCH}_2\text{OH}$ -Gruppe erfassen muß. Von zahlreichen untersuchten Möglichkeiten (u. a. wurde die *Langenbecksche* Versuchsanordnung ohne wesentlichen Erfolg für eine analytische Auswertung nachgeahmt), erwies sich als brauchbar, die reduzierende Wirkung der genannten Gruppe colorimetrisch durch die Bildung von Molybdänblau aus Phosphormolybdänsäure zu bestimmen. Es war erforderlich, durch zusätzliche Maßnahmen die Methode für das Nebennierenrinden-Hormon spezifisch zu gestalten. Dies geschieht zunächst durch eine Anreicherung und Reinigung der Nebennierenrinden-Hormone durch Verteilung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln. Auch diese Reinigung ist noch nicht hinreichend. Das Nebennierenrinden-Hormon kann aber sehr spezifisch zerstört werden durch Erwärmen in verdünnt alkalischen Medium. Die sonstigen in Frage kommenden störenden Begleitstoffe (es handelt sich im wesentlichen um Cholesterin, Progesteron, Adrenosteron sowie ungesättigte Fette) werden bei dieser Behandlung nicht verändert. Die aus den Drüsen extrahierten und angereicherten Inhaltstoffe werden also in zwei gleiche Teile geteilt; die eine Hälfte wird alkalisch behandelt, d. h. das Hormon spezifisch zerstört. Die Molybdänblau-Bildung beider Anteile wird photometrisch verglichen. Die Differenz entspricht somit der halben Hormonmenge. Durch dieses Verfahren kann das Nebennierenrinden-Hormon spezifisch und quantitativ bestimmt werden, wie zahlreiche Modellversuche und Analysen von biologischem Material gezeigt haben. Die Durchführung der Methode ist nur erfolgversprechend, wenn man sich genau an die an anderer Stelle ausführlich veröffentlichte Vorschrift hält. Mit dieser Methode ist es zunächst möglich, Nebennieren auf ihren Gehalt an Hormon zu untersuchen, was für tierexperimentelle Untersuchungen, für Untersuchungen am Sektionsgut und schließlich auch für die technische Gewinnung von Nebennierenrinden-Extrakten von Bedeutung ist. Erfolgversprechende Vorversuche, diese Methode auch auf die Untersuchung des Harns auszudehnen, konnten bereits gemacht werden. Damit wäre eine Ausweitung der Methode für klinische Untersuchungen möglich. (Die Arbeiten wurden in der chemischen Abteilung des Pathologischen Instituts der Universität Freiburg i. Br. begonnen und in der chemischen Abteilung der Asta-Werke A.-G. in Brackwede unter Mitwirkung von Dr. M. Schmeißer weitergeführt.).

A. DORNOW, Hannover: Über die Darstellung von Heterovitamin B₁.

Die als Hetero-Vitamin B₁ bezeichnete Verbindung enthält an Stelle der Thiazol-Komponente des Vitamins B₁, des 4-Methyl-5- β -oxy- α -ethylthiazols, das entsprechend substituierte Pyridin-Derivat, das 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethylpyridin. Es sollte untersucht werden, ob wegen der bekannten Analogien zwischen Thiazol- und Pyridin-Derivaten auch die physiologische Wirkung des Vitamins B₁ im Hetero-Vitamin B₁ erhalten bleibt.

Zur Darstellung von 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethyl-pyridin, das durch Kupplung mit der Pyrimidin-Komponente des Vitamins B₁, dem 2-Methyl-4-amino-5-chlormethyl-pyrimidin-hydrochlorid, das gesuchte Hetero-Vitamin B₁ lieferte, wurde eine Synthese ausgearbeitet, die ganz allgemein zu 2,3-disubstituierten Pyridin-Derivaten führt. Diese Synthese besteht darin, daß Malondialdehyd, der als Ätheracetal seiner Enolform, als β -Äthoxyacroleindäethyl-acetal, zur Anwendung kommt, mit Verbindungen vom Ketimin-Enamin-Typus $R \cdot C(=NH) \cdot CH_2 \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot C(NH_2) = CH \cdot R'$ (wobei R' eine aktivierende Gruppe wie $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ bedeutet) kondensiert wird,



Von der 2-Methyl-nikotinsäure ausgehend, war über das Diazoketon das 2-Methyl-3-acetoxy-acetylpyridin zugänglich. Es konnte leichter auch aus 2-Methyl-3-acetylpyridin über das Bromketon erhalten werden. Bei der Reduktion nach *Clemmensen* entstand jedoch hieraus nicht das 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethylpyridin, sondern das isomere 2-Methyl-3- α -oxy- α -ethylpyridin.

Tracy und *Elderfield*⁴⁷⁾ haben inzwischen das 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethylpyridin dargestellt. Auf einem hier von unabhängigen Weg wurde nun auch die Synthese von 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethylpyridin auf folgende Weise erreicht: 2-Methyl-3-acetyl-pyridin (aus β -Äthoxyacrolein-diäethylacetal und Acetylacetamin) wurde nach *Willgerodt* in 2-Methyl-pyridyl-3-essigsäureamid umgelagert. Durch katalytische Reduktion des aus diesem Amid durch Wasserabspaltung mittels Essigsäureanhydrids entstehenden 2-Methyl-pyridin-3-essigsäurenitrils wurde 2-Methyl-3- β -amino- α -ethylpyridin erhalten, das mit salpetriger Säure den gesuchten primären Alkohol, das 2-Methyl-3- β -oxy- α -ethylpyridin lieferte. (Das hieraus durch Kondensation mit der Pyrimidin-Komponenten des Vitamins B₁ dargestellte Hetero-Vitamin B₁ gab ähnlich wie das natürliche Aneurin bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid eine in Butylalkohol stark fluoreszierende Lösung).

⁴⁷⁾ J. org. Chemistry 6, 54/62 [1941].

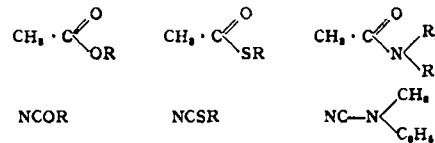
Zum Vergleich der physiologischen Wirksamkeit wurde neben dem wirklichen Hetero-Vitamin B₁ auch das aus 3- β -Oxy- α -ethylpyridin gewonnene niedere Homologe dargestellt.

Über die Ergebnisse der physiologischen Prüfung beider Verbindungen, die freundlicherweise Herr Prof. *Schopfer* (Bern) übernommen hat, soll demnächst berichtet werden.

P. JUNGMANN, Göttingen: Reaktion des N-Methylcyanilanils mit metallorganischen Verbindungen.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Mitosegifte entdeckte Prof. *Lettré* in der Gruppe der substituierten α -Phenylzimtsäurenitrile einige wirksame Substanzen mit dem Wirkungsmechanismus des Colchicins.

Es war die Aufgabe, das N-Methylcyanilanil als Nitrilierungsmittel zu prüfen, dessen theoretische Anwendung aus folgender analogen Reihe hervorgeht.



Im Experiment zeigte es sich dem Benzylecyanid gegenüber unter Anwendung des Kondensationsmittelsystems NaNH_2 -Na-Monomethylanilin als ein vortreffliches Nitrilierungsmittel, und es wurde in einfacher Reaktion das Phenylmalodinitril in 80%iger Ausbeute erhalten. Das Triphenylmethyl-Natrium reagierte in 95%iger Ausbeute unter Bildung des Triphenylmethyl-acetonitrils.

Dem Desoxybenzoin und Estern gegenüber erwies sich das N-Methylcyanilanil als unwirksam.

Phenylmagnesiumbromid reagierte in einer Ausbeute von 60% unter Bildung von Benzonitril, während das Anisylquecksilberchlorid keine Reaktion zeigte. Li-Phenyl reagierte im gleichen Sinne wie das Phenylmagnesiumbromid, während auch das Dimethoxyresorcin und Orcin mit Li-Phenyl als Kondensationsmittel die entsprechenden Nitrile in 45–50%iger Ausbeute lieferten.

Die Anlagerungsverbindung aus Li-Phenyl und Chinolin reagierte unter Abspaltung von LiCl und Bildung des α -Phenylchinolins.

Um nun zu ähnlichen Produkten wie das α -Phenyl-p-methoxyzimtsäurenitril zu gelangen, wurde die Reaktionsfähigkeit von α -methylierten Pyridinen, Chinolinen usw. dem N-Methylcyanilanilid gegenüber geprüft. Unter Anwendung des Li-Phenyls als Kondensationsmittel reagierte das α -Picolin in 60–70%iger Ausbeute unter Bildung des α -Pyridinmalonitrils. Ebenso reagierte das Lutidin, Kollidin und Chinalidin.

5,6-Benzinaldin reagierte sowohl unter Bildung eines Mononitrils als Dinitrils, während 9-Methylacridin nur noch ein Mononitril bildet. Diese bisher unbekannten Dinitrile sind Säuren und bildeten im Wasser beständige Alkalinalze, die mit Dimethylsulfat in die methylierten Produkte übergeführt werden können.

Eine wichtige Anwendung dieser Dinitrile ist gefunden, indem es gelang durch Anfärbung von Adsorptionsmitteln wie Al_2O_3 , im UV.-Licht hell-leuchtende Präparate zu erhalten, die sich vorzüglich zur farblosen Chromatographie eignen.

Unter Anwendung des Kondensationsmittelsystems NaNH_2 -Na-Monomethylanilin reagierte das Chinalidin wie das Lepidin mit dem N-Methylcyanilanilid unter Bildung von Chinolyl-2-Acetonitril bzw. Chinolyl-4-Acetonitril. Diese Verbindungen können sehr leicht, wie *Borsche* und *Manteluffel* fanden, mit aromatischen Aldehyden zu den verschiedensten substituierten α -Chinolyl- α -Zimtsäurenitrilen umgesetzt werden. Es wurden nun zwei große Gruppen von substituierten α -Chinolyl- α -Zimtsäurenitrilen dargestellt; die erste ausgehend von Chinolyl-2-Acetonitril und die zweite von Chinolyl-4-Acetonitril. Bei der Prüfung an Hühnerfibroblasten und *Ehrlichs* Mäusecarcinom ergab sich, daß Verbindungen der ersten Gruppe keine Wirksamkeit als Mitosegift zeigten, während bei den Verbindungen der zweiten Gruppe, wie das α -Chinolyl-4-p-Methoxyzimtsäurenitril, α -Chinolyl-4-p-Dimethylaminozimtsäurenitril und α -Chinolyl-4,3-4-Dioxymethoxyzimtsäurenitril eine erhebliche Wirksamkeit festzustellen war. Es ist also gelungen, ausgehend von der reinen Mitosegiftforschung, über die Entwicklung einer neuen Nitrilsynthese, neue wirksame Mitosegifte und gleichzeitig die einfachen Synthesen zu ihrer Darstellung aufzufinden.

A. KUTZELNIGG, Homberg: Topochemische Umsetzungen des Zinksulfids.

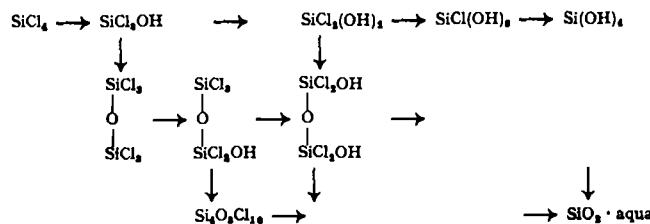
Durch hochgeglühtes grobkörniges Zinksulfid lassen sich die folgenden Metalle im Filtrationsverfahren aus ihren Lösungen abscheiden: Au, Os, Ru, Pd, Hg, Ag, Bi, Cu, wobei das voranstehende Metall immer das nachstehende auf der Säule verdrängt. Ferner werden abgeschieden: Fe, As und U, denen ein bestimmter Platz in der Verdrängungsreihe nicht zugeordnet werden kann, und zusammen mit Cu auch Pt, Rh und Ir. Als Reaktionsprodukte können neben den normalen Sulfiden auch Mischverbindungen, z. B. Sulfochloride, Doppelsulfide oder Metalle auftreten. Die Abscheidung erfolgt im allgemeinen in scharf abgegrenzten Zonen, die durch die Färbung kenntlich sind. Die Breite der Zonen ist von Menge und Konzentration der Lösung, von der Art des Anions sowie von der Korngröße des Zinksulfids abhängig. Die Konzentra-

tion, bis zu welcher eine Abscheidung erfolgt, ist durch die Löslichkeit des Reaktionsproduktes bestimmt. Die getrennte Abscheidung von zwei oder drei Metallen auf der Säule wurde für folgende Kombinationen festgestellt: Cu-Au, Cu-Hg, Cu-Ag, Cu-Fe, Bi-Au, Bi-Hg, Bi-Pd, Ag-Hg, Cu-Ag-Au, Cu-Ag-Hg, Cu-Hg-Pd, Bi-Hg-Au. Mögliche technische Anwendungen des Zinksulfid-Filterverfahrens sind die Anreicherung und Gewinnung von Gold und Platinmetallen, die Trennung von Platinmetallen, die Wiedergewinnung von Kupfer aus ammoniakalischer Lösung, die Reinigung von Zinklaugen. Auf analytischem Gebiet wird die Trennung zweier Gruppen von Metallen ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff möglich. Der Nachweis und die Bestimmung von Edelmetallen wird durch die Anreicherung auf Zinksulfid erleichtert. Auch quantitative Bestimmungen sind grundsätzlich möglich. Darüber hinaus kann das Zinksulfid-Filterverfahren als Forschungsmittel herangezogen werden, beispielsweise bei Untersuchungen über die Löslichkeit von Sulfiden, über Verbindungsbildung und Mischkristallbildung bei Sulfiden und über chemische Umsetzungen von Sulfiden.

Aussprache: Helfrich, Bonn: Wurde die Abhängigkeit vom p_{H} -Wert untersucht? **Vortr.:** Um eine Überlagerung der topochemischen Reaktion durch H_2S -Wirkung zu vermeiden, wurde die Untersuchung auf den p_{H} -Bereich beschränkt, in dem eine H_2S -Entwicklung auszuschließen war.

J. GOUBEAU und **R. WARNECKE**, Göttingen: *Die Hydrolyse von Siliciumhalogeniden*.

Die Hydrolyse von Siliciumhalogeniden, meistens als summarische Reaktion formuliert, läuft wahrscheinlich über folgende Teilreaktionen. Die als Zwischenprodukte entstehenden Chlorsilanole polymerisieren sicher sehr leicht unter Wasseraustritt zu Produkten, die ihrerseits weiter hydrolyseren und weiter polymerisieren können, so daß die Hydrolyse sehr verschiedenartig und über zahllose Zwischenprodukte verlaufen kann, andeutungsweise nach folgendem Schema:



Das Ziel der Versuche war, möglichst die ersten Produkte der Hydrolyse zu isolieren. Deshalb wurde die Reaktion mit wenig Wasser und unter folgenden Bedingungen ausgeführt: 1. mit feuchter Luft, 2. mit feuchtem Äther bei 20 und -80° $^{\circ}\text{C}$), 3. mit Eis bei -80°, 4. mit wasserhaltigen Salzen, wie Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$, 5. mit Oxyden, wie HgO , CuO , 6. mit Hydroxyden, wie $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

In allen Fällen, mit Ausnahme des ersten, konnten in größerer oder kleinerer Ausbeute flüssige Reaktionsprodukte erhalten werden, aus denen Si_2OCl_5 , $\text{Si}_3\text{O}_5\text{Cl}_4$, $\text{Si}_4\text{O}_9\text{Cl}_6$ und höhere Homologe dieser Reihe isoliert werden konnten. Die Umsetzung mit Kobalthydroxyd ergab neben diesen Reaktionsprodukten auch das primäre Hydrolysenprodukt SiCl_3OH in größerer Menge. Bei all diesen Reaktionen erwies sich die Anwesenheit von Äther als notwendig. Die Umsetzung mit reinem Siliciumtetrachlorid lieferte kaum flüssige Reaktionsprodukte. Wie verschiedenartig die Reaktion ablaufen kann, zeigt die Umsetzung mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Es wurde eine größere Menge flüssiger Reaktionsprodukte erhalten, die beim Versuch sie durch fraktionierte Destillation zu trennen durch Sekundärreaktionen zu kautschukartigen Substanzen führten, wahrscheinlich bedingt durch die im Reaktionsprodukt enthaltene Schwefelsäure.

H. SCHÄFER, Heidenheim: *Borsäure-Komplexverbindungen*.

Borsäure-Komplexverbindungen sind auf verschiedenen Gebieten von Bedeutung geworden. Dennoch sind unsere Kenntnisse, insbesondere über ihre Beständigkeit bisher im wesentlichen nur qualitativer Art. Eingehender untersucht wurde jetzt die Komplexbildung mit Brenzkatechin, mit Salicylsäure und mit Mannit.

Man kennt jetzt Mono-, Di-, Tri- und Tetrabrenzkatechinborate und ferner auch basische Dibrenzkatechinborate. Die Stabilität dieser Komplexe in wässriger Lösung ist umso geringer, je brenzkatechin-reicher sie sind. Für die Bildung von Mono- und Dibrenzkatechinborat-Ionen wurden Komplexkonstanten abgeleitet. Tri- und Tetrabrenzkatechinborat-Ionen sind in der wässrigen Lösung nicht in merklicher Konzentration vorhanden. Mit diesen Komplexkonstanten und der Dissoziationskonstanten der ortho-Borsäure lassen sich die potentiometrischen Titrierkurven von Borsäure-Brenzkatechin-Lösungen mit Natronlauge vorausberechnen.

Neben den bekannten Disalicylboraten sind Monosalicylborate und Disalicylborate erhalten worden. Auch hier sind die Monokomplexe in der wässrigen Lösung weit beständiger als die Dikomplexe. Mit Hilfe der gewonnenen Komplexkonstanten lässt sich die Abhängigkeit der Komplexbildung vom Säuregrad berechnen.

¹¹) Vgl. Schumb u. Stevens, J. Amer. Chem. Soc. 69, 726 [1947].

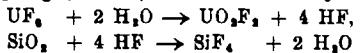
Aus wässriger Lösung sind noch keine exakt definierten Mannit-Borsäurekomplex-Verbindungen isoliert worden. Die Untersuchung der Gleichgewichte in der wässrigen Lösung ist erschwert, weil eine ganze Reihe von Verbindungen auftreten können. Eigene Messungen zur Gleichgewichtslage für die Bildung von Dimannitborat- und Monomannitborat-Ionen bestätigten die früheren Messungen von Böeseken und Vermaas. Damit läßt sich der Säuregrad von alkali-freien Borsäure-Mannit-Lösungen gut wiedergeben. Auch die Titrierkurven in mannit-reichen Borsäure-Lösungen sind so berechenbar. Nicht erfaßbar sind dagegen bisher die Verhältnisse in mannit-ärmeren Borsäure-Borat-Lösungen.

H. J. EMELÉUS, Cambridge: *Neue Reaktionen der Halogenfluoride*.

Vortr. beschreibt Versuche, die er zusammen mit Mr. Banks, Mr. Kerrigan und Mr. Charpe ausgeführt hat. Es wurden die spezifischen Leitfähigkeiten von hochgereinigtem ClF_3 (0), BrF_3 ($8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und IF_5 ($2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) bei 20° gemessen. Bei der Elektrolyse von BrF_3 entstand im Kathodenraum eine Braunfärbung, die durch eine scharfe Grenze vom gelben Anodenbereich getrennt war. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des BrF_3 ist schwach negativ. Die Existenz von BrF_4^+ - und BrF_4^- -Ionen in flüssigem BrF_3 wird angenommen. Die Existenz des BrF_4 wird durch die Bildung von KBrF_4 aus KF und BrF_3 gestützt, welches viel reaktionsfähiger als BrF_3 ist. Ähnliche Verbindungen werden von NaF und RbF , nicht aber durch LiF oder CaF_2 gebildet. Sie geben beim Erhitzen BF_3 ab. Während ClF_3 diese Verbindungen nicht eingeht, gibt KF mit IF_5 eine Verbindung, deren Formel jedoch noch nicht endgültig bestimmt werden konnte. Die Fluorierung von zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungen durch ClF_3 , BrF_3 und IF_5 wurde untersucht. Bromtrifluorid gibt mit UO_2 bzw. WO_3 die entsprechenden Hexafluoride bei Zimmertemperatur. IP_5 bildet aus CJ_4 , CF_3J ($K_p = 22^\circ$), woraus die Organometall-Verbindung HgCF_3J ($F_p = 113,5-114^\circ$) gewonnen werden konnte.

H. MARTIN, Kiel: *Koordinationsverbindungen des Uranhexafluorids*.

Beim Experimentieren mit Uranhexafluorid ist es außerordentlich störend, daß die mit UF_6 in Berührung kommenden Glas- und Quarzteile der Apparatur früher oder später durch Verätzung beschädigt und als Folge davon die UF_6 -Präparate durch Siliziumfluorid verunreinigt werden. Die Ursache dieser Vorgänge ist die außergewöhnliche Empfindlichkeit des UF_6 gegen Wasser. Geringfügige Feuchtigkeitsspuren, wie sie an trockenen Glas- und Quarzoberflächen adsorbiert vorliegen oder dort durch Reaktion mit Fluorwasserstoff, einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung des UF_6 , gebildet werden, genügen bereits, um den Reaktionszyklus



auszulösen, der, da H_2O und HF ständig zurückgebildet werden, nicht zum Stillstand kommt, solange noch UF_6 oder SiO_2 (Gefäßwand) vorhanden ist. Der Ablauf der Gesamtreaktion läßt sich nur dadurch unterbinden, daß man H_2O oder HF oder beides vollständig aus dem System entfernt.

Es war daher üblich geworden, NaF -fluorid, von welchem bekannt ist, daß es HF fest zu NaF -HF bindet, als fluorwasserstoff-entziehendes Mittel in die UF_6 -enthaltenden Apparaturen zu geben. Hierbei waren jedoch verschiedene Unregelmäßigkeiten aufgetreten, die darauf hindeuteten, daß nicht nur HF, sondern auch UF_6 von NaF in irgend einer Weise absorbiert wird (durch Adsorption, Reaktion mit einer Verunreinigung des NaF oder sogar mit NaF selbst).

Eine gemeinsam mit A. Albers daraufhin durchgeführte Untersuchung des Systems $\text{NaF} - \text{UF}_6$ -Dampf ergab, daß NaF , wenn auch langsamer als mit HF, tatsächlich mit UF_6 chemisch reagiert. Es bildet sich ein gelbes Salz, welches beim Erwärmen im Vakuum oder in indifferenter Gasatmosphäre kein UF_6 abgibt und sich beim Erhitzen bis zum Erweichungspunkt des Glases nach vorübergehender Entfärbung unter Verlust von Fluor in ein grünes Salz, welches vierwertiges U enthält, umwandelt. Bei maximaler UF_6 -Aufnahme, die mit fein gemahlenem Salz bei einem UF_6 -Druck von 70 Torr bei 120° nach etwa 2 Tagen erreicht ist, hat das gelbe Salz, offenbar ein $\text{U-Na-Doppelfluorid}$, die Zusammensetzung Na_2UF_6 . Es wird angenommen, daß ein $[\text{UF}_6]^-$ - oder $[\text{UF}_6]^{2-}$ -Komplex vorliegt, der durch den Einbau von NaF in das Gitter stabilisiert ist.

KF und TiF_4 bilden ebenfalls (gelb gefärbte) Doppelfluoride, nicht jedoch LiF , CaF_2 und BiF_3 .

Aussprache: W. Klemm, Kiel: Haben die Doppelfluoride mit KF und TiF_4 auch die Zusammensetzung M_2UF_6 ? **Vortr.:** Die Frage kann erst nach Abschluß einer beabsichtigten Reihenuntersuchung beantwortet werden. O. Schmitz-Dumont, Bonn: Sind Komplexeinstabilitäten elektrostatisch berechnet worden? **Vortr.:** Ja, aber ohne entscheidende Ergebnisse.

H. SPANDAU, Clausthal-Zellerfeld: *Zum thermischen Verhalten von Zinnmonoxyd*.

Den Ausgangspunkt bildete die Frage nach den chemischen Vorgängen, die sich bei dem in der Hüttenpraxis angewandten Verfahren der Verflüchtigung von Zinn aus zinn-haltigen Schmelzen durch Verblasen im Konverter mittels Luft in Gegenwart von Kohlenstoff bei 1300- bis 1500° abspielen. Wie die eigenen laboratoriumsmäßigen Versuche zur Prüfung der Flüchtigkeit

des Zinns und seiner Oxyde ergaben, ist die reine Konvektionsverdampfung von metallischem Sn ebenso wie diejenige von SnO_2 bei den betr. Temperaturen viel zu gering, um die starke Verflüchtigung des Zinns in Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenstoff zu erklären. Eine starke Verdampfung erhält man dagegen, wenn man SnO schnell auf 1400° erhitzt, wobei eine Schmelze der Zusammensetzung SnO resultiert. Demzufolge kann der Vorgang der Zinn-Verflüchtigung im Konverter nur so gedeutet werden, daß das Sn unter den vorliegenden Bedingungen zu SnO oxydiert wird und daß dieses verdampft. Der anwesende Kohlenstoff hat dabei die Aufgabe, die Oxydation des Sn zu steuern, d. h. sie nur bis zur Stufe des SnO gehen zu lassen oder bereits zu SnO_2 oxydiertes Zinn wieder zu SnO zu reduzieren.

Diese Theorie zwang zu einer Untersuchung des thermischen Verhaltens von SnO . Festes SnO ist im Temperaturgebiet 400 – 1040° unbeständig und zerfällt nach einer relativ langsam verlaufenden Reaktion infolge Disproportionierung in Sn und Sn_2O_4 . Unterhalb 400° dürfte SnO im metastabilen Zustand vorliegen. Im schmelzflüssigen Zustand, d. h. oberhalb 1040° ist dagegen SnO beständig. Die homogene dünnflüssige Schmelze der Zusammensetzung SnO wird erhalten, wenn man SnO oder Zinnoxalat oder ein äquimolekulares Gemisch von Zinnstaub und Zinndioxyd-Pulver schnell auf über 1040° erhitzt, also das Zerfallsgebiet überspringt. Auch durch Reduktion von SnO_2 mit Kohlenstoff bei 1200° entsteht primär SnO , zumindest als Zwischenprodukt.

Sn und SnO reagieren nicht miteinander und zeigen auch keine gegenseitige Löslichkeit. SnO_2 löst sich dagegen im flüssigen SnO in jedem Verhältnis unter scheinbarem Anstieg der Erstarrungstemperatur. Mit SiO_2 reagiert flüssiges SnO unter Bildung einer goldgelben, bei 900 Grad glasig erstarrenden Schmelze von Zinn(II)-silicat. Auf Al_2O_3 zeigt SnO unterhalb 1600° keinerlei Einwirkung.

Die Erstarrungstemperatur des reinen SnO wurde zu 1040° bestimmt. Zugleich mit der Erstarrung erfolgt die Disproportionierung — es ist kein weiterer thermischer Effekt zu beobachten —, daher kann die Temperatur von 1040° auch als die Entmischungstemperatur des flüssigen SnO bezeichnet werden. In SnO gelöstes SnO_2 hat keinen merklichen Einfluß auf die Erstarrungs- und Entmischungstemperatur des SnO, setzt aber den Beginn der Erstarrung stark herauf (Ausscheidung von SnO_2). Das flüssige SnO hat einen relativ großen Dampfdruck, der denjenigen des metallischen Sn und des SnO_2 um Zehnerpotenzen übertrifft, und somit einen erheblich niedrigeren Siedepunkt als Sn bzw. SnO_2 . Es wurde das Zustandsdiagramm für das System Sn-O aufgestellt und mit dem in mancher Beziehung ähnlichen System Fe-O verglichen (entsprechendes Verhalten von SnO und FeO). Schließlich wurden die Parallelen aufgezeigt, die zwischen SnO einerseits und SiO und GeO andererseits hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens bestehen — gleiche Bildungsreaktionen, Flüchtigkeit, Beständigkeit bei hohen Temperaturen und Disproportionierung bei tiefen Temperaturen.

W. RÜDORFF, Tübingen: *Graphit-Fluor-Verbindungen*.

Graphit vermag bei Oxydation mit wasserfreier H_2F_2 in der gleichen Weise wie mit den Sauerstoffsäuren zu reagieren. Am besten wird die Oxydation mit F_2 oder anodisch durchgeführt. Die Zusammensetzung der blauen, höchstoxydierten Stufe (1. Stufe) entspricht annähernd: $[\text{C}_{24}]^+ \cdot \text{HF}_2^- \cdot 2 \text{H}_2\text{F}_2$. Dieses Graphitbifluorid, das nur unter wasserfreier H_2F_2 beständig ist, gleicht in seinen Eigenschaften und seiner Struktur vollkommen den anderen Graphitsalzen⁴⁹). — Die Bildung des Graphitbifluorids ist die Ursache der Zerstörung von Graphit- und Kohleanoden bei der elektrolytischen Fluor-Darstellung aus sehr H_2F_2 -reichen Schmelzen.

Die Zusammensetzung von Kohlenstoffmonofluorid-Präparaten, aus Graphit und Fluor bei 410 – 550° hergestellt, kann zwischen $\text{CF}_{0,88}$ und $\text{CF}_{0,99}$ liegen. Die höchstfluorierten Präparate sind rein weiß. Der Abstand der C-Schichten wird durch die Bindung von Fluor auf $8,9$ – $6,6 \text{ \AA}$ vergrößert. Der Abstand sinkt mit zunehmendem Fluor-Gehalt. Die Eigenschaften des $(\text{CF})_x$ sprechen dafür, daß F-Atome durch Atombindungen an die C-Atome gebunden sind. In Einklang mit der Röntgenuntersuchung wird ein Strukturmodell in Vorschlag gebracht⁵⁰), in dem die C-Schichten wie in einer hydroaromatischen Verbindung gewellt sind und der C-C-Abstand $1,54 \text{ \AA}$ beträgt.

Bei Zimmertemperatur reagiert Graphit im $\text{F}_2/\text{H}_2\text{F}_2$ -Gasstrom unter Bildung eines schwarzen Tetrakohlenstoffmonofluorids, dessen Zusammensetzung zwischen $\text{C}_{4,6}$ F und $\text{C}_{4,0}$ F liegt. Es zeigt ähnliche Eigenschaften wie das CF, ist jedoch weniger stabil und besitzt noch gutes elektrisches Leitvermögen. Wahrscheinlich bilden die F-Atome oberhalb und unterhalb jeder C-Ebene Schichten im Abstand von $\sim 1,4 \text{ \AA}$, wobei die C-Schichten eben wie im Graphit sind.

M. SCHMEISSER, Brackwede: *Über das Nitrylchlorid NO_2Cl* .

Im Rahmen von Untersuchungen, die von R. Schwarz und Mitarb. über die Peroxsäuren des Stickstoffs angestellt worden waren, sollte versucht werden, die Peroxysalpetersäure durch „Perhydrolyse“ des Nitrylchlorids NO_2Cl in Substanz rein darzustellen. Das Mißlingen dieser Absicht führte zur näheren Beschäftigung mit diesem von Schumacher und Sprenger erstmalen rein dargestellten Körper.

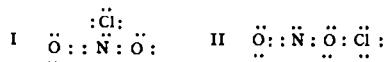
⁴⁹ W. Rüdorff u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 238, 1 [1928];

W. Rüdorff, Z. phys. Chem. 46, 42 [1939].

⁵⁰ W. Rüdorff u. G. Rüdorff, Z. anorg. Chem. 253, 281 [1947].

Zunächst gelang es, die Schumachersche Darstellungsweise für präparative Zwecke zu vereinfachen. Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften hatte folgendes Ergebnis:

Die mit verdünnter Lauge durchgeföhrte Hydrolyse führte zur quantitativen Bildung von Natriumnitrit und Natriumhypochlorit, die Ammonolyse zu Nitrit und Chloramin. Dies spricht bei Berücksichtigung der beiden in Analogie zur salpetrigen Säure möglichen Formeln des Nitrylchlorids



zugunsten der Form II, des Nitrosylhypochlorits.

Um über die mögliche Existenz eines „wahren“ Chlorids der Salpetersäure

$\text{N}=\text{O}$ Klarheit zu gewinnen, wurden die in der älteren Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden des NO_2Cl nochmals überprüft:

Aus NO_2 und Chlor ist wegen der notwendigen hohen Reaktionstemperaturen (bei denen das NO_2Cl bereits zerfällt) ebensowenig ein Ergebnis zu erzielen, wie bei der Reaktion zwischen Silbernitrat und Chlor. Silbernitrat gibt mit Chlor N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , NOCl und Sauerstoff, aber kein NO_2Cl .

In bisher nicht beschriebener Weise gelingt es bei tiefer Temperatur (-55°), aus N_2O_4 und PCl_5 neben POCl_3 in bequemer Weise Nitrylchlorid zu

erhalten. Dieses ist jedoch mit dem nach Schumacher erhaltenen $\text{N}=\text{O}$ völlig identisch, so daß festgestellt werden muß, daß das Chlorid der Salpetersäure $\text{N}=\text{O}$ auf den beschriebenen Wegen nicht darstellbar ist.

R. JUZA, Heidelberg: *Über Lithium enthaltende Doppelnitride*.

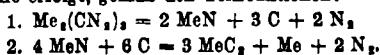
Es wird über die Darstellung und die Eigenschaften der neuen Verbindungen LiMgN , LiZnN , Li_3AlN_2 und Li_3GaN_2 berichtet. LiMgN ist eine rotbraune Substanz von der Dichte 2,41, thermisch bis etwa 1100° beständig und leicht hydrolyseempfindlich. Mit Ammoniak bildet sich $\text{LiMgN} \cdot 0,95 \text{ NH}_3$. LiMgN ist dem CaF_2 isomorph, mit statistischer Verteilung der Li und Mg auf den Punktlagen der F, Gitterkonstante 4,97. LiZnN ist schwarz, Dichte 4,61 und bis 500° beständig. Es krystallisiert wie das LiMgN , doch mit tetraedrischer Verteilung der Li bzw. Zn-Ionen, $a = 4,87$. Li_3AlN_2 , auf dessen Existenz auch schon in der Literatur hingewiesen ist, ist hellgrau, Dichte 2,33, bis etwa 1000° beständig. Mit Ammoniak wird $\text{Li}_3\text{AlN}_2 \cdot 1,83 \text{ NH}_3$ erhalten. Es krystallisiert in einer Überstruktur des CaF_2 -Gitters mit $a = 9,46$. Li_3GaN_2 ist hellgrau, hat die Dichte 3,35 und ist bis 800° beständig. Es krystallisiert wie Li_3AlN_2 mit $a = 9,52$. Es wird auf die krystalchemisch interessante Reihe hingewiesen, die vom salzartigen CaF_2 über LiMgN , LiZnN bzw. Li_3AlN_2 , und LiMgAs zu den metallischen Verbindungen des Typus MgSbCu führt.

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein feinteiliges Gemenge von Li_3N und Co bzw. Ni oder Cu werden Mischkrystalle erhalten, die sich von dem hexagonal krystallisierenden Li_3N ableiten. Die Gitterkonstante c wird durch die Einlagerung verkleinert, a wird etwas vergrößert. Die Einlagerung der Schwermetalle erfolgt durch teilweise Substitution des Li auf der einzähnigen Lage $0 \frac{1}{2}$. Die Mischkrystallgebiete reichen bis 17 At. % Co, 21 Ni und 10 Cu. Die quantitative Verfolgung der Stickstoff-Aufnahme macht es wahrscheinlich, daß die Schwermetalle als einwertige Ionen in das Ionen-Gitter des Lithiumnitrides eingelagert werden.

H. HARTMANN, Braunschweig: *Über die Cyanamide des Lanthans und Cers*.

Die Gruppe der Seltenen Erden (mit Einschluß des Th. u. U) liefert bekanntlich Carbide, welche bei der Hydrolyse ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen entwickeln. Die Art dieses Gemisches und die relative Zusammensetzung wird von verschiedenen Bearbeitern unterschiedlich angegeben. Auch über andere Eigenschaften bestehen in der Literatur Widersprüche. Vorr. führt diese Abweichungen auf uneinheitliche Ausgangsprodukte zurück und ist bemüht, durch Darstellung reiner wohl definierter Carbide deren Eigenschaften festzulegen. Zur Darstellung der Carbide wird nach dem Verfahren von H. H. Frank u. Mitarb. das Cyanamid im Vakuum thermisch zersetzt. Die Darstellung der Carbide erfordert daher zunächst die Gewinnung ersterer. Verfasser stellten durch Überleiten von wasserfreiem Cyanwasserstoff (und Ammoniak) bei 850° aus den Oxyden zunächst die Cyanamide von La und Ce dar. Die bei der Bildung letzterer möglichen Reaktionsläufe und Gleichgewichte werden diskutiert. $\text{La}_3(\text{CN}_3)_2$ ist weiß, $D = 3,9$; $\text{Ce}_3(\text{CN}_3)_2$ ist gelbgrün, $D = 4,0$. Die Ce-Verbindung leitet sich also vom Cer⁴⁺ ab, was analytisch festgestellt wurde.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 1000° und darüber tritt bei Drucken von $\sim 10^{-2}$ mm Hg ein mit der Temperatursteigerung gekoppelter Zerfall ein, was sich im Druck-Temperatur-Diagramm durch Maxima und Minima im Druck ausprägt. Die Untersuchung der Bodenkörper ist noch nicht abgeschlossen. Es hat sich aber bereits gezeigt, daß die Carbid-Bildung — entgegen der thermischen Zersetzung des Ca-Cyanamides — über eine ausgeprägte Nitrid-Stufe erfolgt, gemäß den Teilreaktionen:



—VB 32—