

## Chemie-Dozenten-Tagung der GDCh brit. Zone, Hamburg 8.-11. Juni 1949

An dieser Veranstaltung, zu welcher besondere Einladungen versandt wurden, nahmen etwa 90 auswärtige Chemie-Dozenten teil. Die Tagung wurde eröffnet mit Einführungsworten von Prof. Dr. H. H. Schlubach vom Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg.

### Donnerstag Vormittag:

K. F. BONHOEFFER, Göttingen: Zur Kenntnis der Reaktionskinetik erregbarer chemischer Systeme.

Der Begriff der Erregbarkeit knüpft an den physiologischen Begriff der Erregung an und erweitert diesen auf nicht-lebende Systeme, die ähnliche Erscheinungen zeigen. Die wichtigsten typischen Erscheinungen sind 1. Erregungsleitung, 2. Reizschwelle, 3. Refraktarität und 4. Rhythmik. Das beststudierte lebende Objekt ist die Nervenfasern, aber an sich ist die Erscheinung der Erregbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der lebenden Zelle. Die erregte Zelle oder der erregte Teil einer Zelle ist gegenüber seiner unregerten Umgebung elektrisch negativ. Die Nervenfasern sind auf Erregungsleitung spezialisiert. Bei der Leitung wandert auf ihr eine Stelle negativen Potentials, die Leitung geschieht durch Lokalströme („Strömchen“), die zur Erregung von der noch nicht erregten Stelle fließen und diese erregen. Bei der Reizung muß man die Schwelle für Momentanreiz von der Schwelle für Dauerreiz unterscheiden, im Falle der elektrischen Reizung wird die erste durch Angabe einer Elektrizitätsmenge pro cm<sup>2</sup>, im zweiten Falle durch eine Stromdichte („Rheobase“) gegeben. Der Quotient aus beiden hat die Dimension einer Zeit und die Größenordnung der „Chronaxie“. Die Erregbarkeit ist unmittelbar nach einer Erregung auf unmeßbar kleine Werte herabgesetzt („Refraktarität“) und kehrt erst allmählich wieder. Sie vermindert sich auch unter der Wirkung eines unter-schweligen Reizes und ermöglicht dadurch das „Einschleichen“ von starken unter-schweligen Strömen, die an sich bei sofortigem Einschalten in voller Stärke erregen würden. Die marklosen Nerven reagieren auf elektrischen Dauerreiz rhythmisch. Sehr allgemein ist z. B. das rhythmische Verhalten afferenter Fasern bei Reizung der Sinnesorgane.

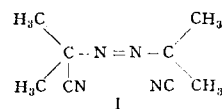
Ein passiver Eisendraht in Salpetersäure zeigt nach Wilhelm Ostwald weitgehende Analogien zum Nerven. Nach Arbeiten von Heathcote, Lillie, dem Vortr. und seinen Mitarbeitern ist die Analogie sehr eng. Der Draht ist nicht nur ein Modell für die Nervenleitung, sondern für den Erregungsvorgang überhaupt. Wir finden alle oben besprochenen Erscheinungen auch hier.

Ein explosives Gasgemisch zeigt in der Flammenausbreitung, den Explosionsgrenzen, der Nichtentflammbarkeit der verbrannten Gase und der Möglichkeit der Erzeugung rhythmischer Explosionen ebenfalls Analogie.

Es ist möglich die genannten Systeme und eine Reihe weiterer hier nicht anzu-führender von gemeinsamen Gesichtspunkten aus theoretisch zu behandeln. Das Kennzeichnende für die erregbaren Systeme ist, daß sie durch eine kleine Änderung in einen labilen Zustand gebracht werden können, von dem aus von selbst große Änderungen vor sich gehen. Hierfür ist das Auftreten autokatalytischer Vorgänge notwendig. Dies kann zu Leitungs- und Schwellenerscheinungen führen. Man erhält dadurch aber nur einmalig erregbare Systeme. Die oben genannten wiederholt erregbaren Systeme sind durch zwei Zustandsvariable charakterisiert, von denen die eine, der „Erregungsgrad“, das genannte autokatalytische Verhalten zeigt, während die andere sich normal verhält und als „Refraktaritätsgrad“ bezeichnet werden kann. Die kinetischen Differentialgleichungen, die das Zusammenwirken der Variablen bestimmen, entsprechen den Differentialgleichungen zwischen Stromstärke und Spannung in elektrischen Schwingungsgeneratoren. Infolge ihrer Nichtlinearität ist nur eine graphische Integration möglich, die eine Übersicht über die zu erwartenden Phänomene gestattet. Es zeigt sich auf diese Weise, daß die oben genannten Erscheinungen untereinander eng zusammenhängen.

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: Radikale als Katalysatoren.

Nach J. Thiele und K. Heuser<sup>1)</sup> ist aus Aceton, HCN und Hydrazin Hydrazoisobuttersäurenitril und durch Oxydation mit Bromwasser Azoisobuttersäurenitril (I) leicht zugänglich. Dieses selbst und seine Analogen verlieren oberhalb 80° N<sub>2</sub> und geben mit ~ 60–70% Ausbeute Tetramethylbersteinsäure-Derivate. Da sie kalt bequem in Kunststoffe einzuarbeiten sind, lassen sich so mit ihnen („Porofore“) vor-zügliche Schaumstoffe erhalten.



Bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung entstehen zwei Radikale, die Polymerisations- oder Additionsprozesse anregen können. Die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen (Butadien, Cyclohexadien, Acrylester, -nitril, Methacrylester, Vinylacetat, -chlorid, Vinylidenchlorid usw.) – entsprechend der Peroxyd-Katalyse – wurde beobachtet<sup>2)</sup>. Sogar Äthylen polymerisiert bei einigen 100 atm bei gelindem Erwärmen nach Zusatz von Azoisobuttersäure-Derivaten zu festem Polyäthylen. Breitenbach<sup>3)</sup> beschrieb eine Polymerisation des Styrols mit CCl<sub>4</sub> von der wir jetzt wissen, daß sie über ein CCl<sub>3</sub>-Radikal als Kettenreaktion verläuft und Cl<sub>3</sub>C(Styrol)<sub>n</sub>Cl (n herunter bis 4–5) ergibt. Dieser Reaktionstyp ist in USA, angeregt durch Zersetzung von Benzoylperoxyd, aufgegriffen und auch auf HCCl<sub>3</sub> (→ CCl<sub>3</sub> + H) ausgedehnt worden. Er gab u. a. mit n ~ 10, Verbindungen wie Cl<sub>3</sub>C(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl)<sub>n</sub> bzw. HCCl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl)<sub>n</sub>, Substanzen, die nach weiterer Fluorierung als Spezialschmieröle brauchbar sind. Es gelang auch die Reaktion: CCl<sub>4</sub> + nCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> → Cl<sub>3</sub>C-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl angeregt durch Benzoylperoxyd zu verwirklichen. Dieser weit ausdehnbare Reaktionstyp wird in USA als Telomerisation bezeichnet. Die Thieleschen Azo-Verbindungen sind, wenn auch

ein bedeutender Teil durch Dimerisierung verloren geht, als Erreger (1–2%) vorzüglich geeignet. n = 1 ist beim Äthylen nur schwer zu verwirklichen, dagegen überwiegen beim Propylen, allen α-Olefinen und beim Isobutylen die 1:1 Addukte. Bei CCl<sub>4</sub>, HCCl<sub>3</sub> und α-Olefinen tritt mit Thielescher Azoverbindung als Katalysator rasch vollständige Reaktion ein; dabei geht der CCl<sub>3</sub>-Rest stets an die CH<sub>2</sub>-Gruppe, wodurch die α-Olefine aus Mischungen herausgefangen werden können.

Die homologen Methylketone H<sub>3</sub>C·CO·(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H von n = 1 bis 5 lassen sich durch die Thielesche Verbindung katalysiert nach dem gleichen Prinzip bequem aus Äthylen und Acetaldehyd erhalten; auch diese Abart der Reaktion ist weitgehendst variierbar. Gelegentlich auftretende Diketone sind Ergebnisse des Kettenabbruches. Statt Äthylen sind natürlich auch wieder α-Olefine verwendbar.

Addition von Aldehyden an Olefine mittels Diacetylperoxyd oder Belichtung – wobei allerdings gelegentlich Schwierigkeiten auftraten – sind kürzlich von Kharasch und Mitarbeitern beschrieben worden<sup>4)</sup>.

Aussprache:

Schmitt-Du Mont, Bonn: a) Läßt sich der Thielesche Azokörper auch im homogenen Zustand zersetzen, so daß man das Verhalten der entstehenden Radikale im Gaszustand untersuchen und u. U. die Lebensdauer bestimmen kann? b) Wie verhält sich Acetylen gegenüber dem Azokörper? Vortr.: Der Thielesche Azokörper läßt sich bei dem Druck von Bruchteilen eines mm zersetzen, doch kommt man damit vielleicht schon in ein Gebiet, in dem die 1. Reaktionsordnung nicht mehr gewahrt ist. Wie sich Acetylen mit ihm verhält, ist noch nicht zu sagen. Jenckel, Aachen: Die Polymerisation des Vinylchlorids, reaktionskinetisch untersucht, führt zu der Annahme eines Zerfalls-gleichgewichts des Erregers Benzoylperoxyd in zwei gleiche Teile. Brockmann, Göttingen: Sind bei der Umsetzung von Äthylen mit Acetaldehyd auch die Diketone beobachtet worden, deren Entstehung nach dem angegebenen Reaktionsschema zu erwarten ist? Vortr.: Ja, es sind Anzeichen für die Bildung von Diketonen da. Allerdings können diese nur in sehr geringem Ausmaße eintreten, wenn die Reaktionskette, wie hier, sehr lang ist. Schlubach, Hamburg: Für die erste Stufe der Wärme-Polymerisation von monosubstituierten Äthylen-Derivaten wird die thermische Abspaltung eines Wasserstoffatoms zur Diskussion gestellt. Auf ihren von den Acetylen-Derivaten vollständig verschiedenen Polymerisationsmechanismus wird hingewiesen. Vortr.: Die Möglichkeit der spontanen (rein thermischen) Polymerisation ist für Styrol und wohl auch einige weitere Vinyl-Verbindungen erwiesen. Energetisch ist eine solche H-Abspaltung (am Äthylen-C-Atom) wohl viel schwieriger als ein Vorgang, den man mit der „Aufrichtung der Doppelbindung“ der älteren organischen Chemie vergleichen könnte. Nachdem durch Untersuchungen z. B. des Vortr. die Möglichkeit von Reaktionskettenlängen (einschließlich der Kettenübertragungen) von bis zu über 500 000 Gliedern erwiesen ist, läßt sich wohl in der Mehrzahl der Fälle mit unseren heutigen Hilfsmitteln die Möglichkeit der Anregung durch Spuren fremder Radikalbildner kaum exakt ausschließen. Helferich, Bonn: Ist Chloral statt Acetaldehyd schon untersucht worden? Vortr.: Wurde versucht und würde zu einer einfachen Synthese der homologen ungeradzahigen Fettsäuren führen. Geht aber leider nicht, ebenso wenig wie Versuche mit Benzaldehyd.

P. HARTECK, Hamburg: Der freie Wasserstoff in der Atmosphäre.

Die Erdatmosphäre enthält nach Angabe der Firma Linde 5·10<sup>-5</sup>% freien Wasserstoff. Dieser Wasserstoff könnte entweder aus organischen Fäulnisprozessen oder, wie in einer Arbeit von P. Hardeck und J. H. D. Jensen „Über den Sauerstoff der Atmosphäre“<sup>5)</sup> näher ausgeführt wurde, photochemischen Prozessen in höchsten Schichten der Atmosphäre entstammen. Durch ein Entgegenkommen der Firma Linde war es möglich, aus dem bei der Edelgasgewinnung anfallenden Roh-Neon im Werk Hamburg-Wilhelmsburg aus einigen 100 000 m<sup>3</sup> Luft eine größere Menge von Wasser zu gewinnen und zwar indem das Roh-Neon zur Oxydation des darin enthaltenen freien Wasserstoffes über erhitztes Kupferoxyd geleitet wurde. Das so gewonnene Wasser enthält nun, wie eine genaue, von Suess ausgeführte Dichtebestimmung ergab, mehr Deuterium als gewöhnliches Wasser. Nimmt man für gewöhnliches Wasser einen D-Gehalt von 1:6000 an, so ergab sich für den Wasserstoff der Luft etwa 1:4500. Im Gleichgewicht hingegen würde Wasserstoff etwa drei- bis viermal weniger Deuterium enthalten als Wasser. Die Versuche ergaben somit eindeutig, daß der freie Wasserstoff der Luft mit dem Wasserstoff der Atmosphäre nicht im thermodynamischen Gleichgewicht steht.

Das Ergebnis spricht gegen eine überwiegende Herkunft des freien Wasserstoffes aus Fäulnisprozessen und für die photochemische Bildung in den höchsten Schichten der Atmosphäre. Der erhöhte D-Gehalt kann durch das bevorzugte Entweichen des leichten Wasserstoffs in das Weltall erklärt werden. Daß die Kinetik der Rekombination der photochemisch gebildeten H-Atome und OH-Radikale zu einer derart ausgeprägten Bevorzugung der Bildung von DH führen kann, erscheint weniger wahrscheinlich. Das Ergebnis steht durchaus im Einklang mit der Annahme, daß der Sauerstoff unserer Atmosphäre dem Wasserdampf entstammt, wobei die H-Atome die Erde verlassen haben.

Aussprache:

Tschesche, Hamburg: Hat der D-Gehalt im Laufe der Erdgeschichte zugenommen? Vortr.: Das ist wohl anzunehmen. Messungen von D-Gehalt im Wasserdampf vulkanischer Exhalationen haben in der Tat bedeutend niedrigere Werte ergeben. Tschesche, Hamburg: Könnte nicht durch die Höhenstrahlung D entstehen? Vortr.: Hierzu reicht die Intensität der Höhenstrahlung nicht aus. Es wird schätzungsweise pro cm<sup>2</sup> Erdoberfläche und sec durch die Höhenstrahlung ein Neutron gebildet. Diese Neutronen werden jedoch bevorzugt vom Stickstoff in der Atmosphäre absorbiert. Kühnau, J. org. Chemistry 14, 248 [1949]. <sup>5)</sup> Z. Naturforsch. 3a, 591 [1948].

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 290, 1 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 61, 177 [1949].

<sup>3)</sup> J. physik. Chem. A 187, 175 [1940].

Hamburg: Nach sorgfältigen Untersuchungen von *Fresenius* am Wiesbadener Kochbrunnen haben Mineralquellen einen erhöhten Gehalt von  $D_2O$ . *Suess*, Hamburg: Vermutlich ist deren Wasser nicht primär, sondern entstammt dem Oberflächenwasser. Eine Anreicherung von D findet man auch bei Kristallwasser der verschiedensten Verbindungen. *Groth*, Hamburg: Kann die Möglichkeit mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß in einer wasserstoff-liefernden Fäulnisreaktion bevorzugt  $D_2$  gebildet wird? *Vortr.*: Bei allen bekannten wasserstoff-liefernden organischen Reaktionen wird ein Wasserstoff abgeschieden, der einen dem thermodynamischen Gleichgewicht nahekommenden D-Gehalt aufweist. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß eine noch unbekannte Reaktion — bei welcher D bevorzugt gebildet werden sollte — falls sie überhaupt existiert — in der Natur eine so große Bedeutung haben sollte, daß sie sich quantitativ bemerkbar machen würde. *Martin*, Kiel: Ist es sicher, daß bei der Gewinnung des Wasserstoffs aus der Luft nicht Luftfeuchtigkeit mitgeschleppt wurde? *Vortr.*: Das Roh-Neon wird direkt der Rektifikations säule für flüssige Luft entnommen und enthält neben etwa 40%  $N_2$  alles  $He$ ,  $Ne$  und  $H_2$ . Es ist sicher absolut trocken.

*H. Schäfer*, Stuttgart: Reicht sich vielleicht nicht auch dadurch das D an, daß H in der Ozon-Schicht bevorzugt zu Wasser umgesetzt wird? *Vortr.*: Es ist wohl möglich, daß die Kinetik der Wasserstoffoxydation durch Ozon auch zu einer D-Anreicherung im Wasserstoff führen kann, der Effekt ist jedoch so groß, daß es unwahrscheinlich erscheint, daß er durch diese Kinetik allein verursacht wird.

#### K. FREUDENBERG, Heidelberg: Herstellung lignin-artiger Stoffe.

Der Inhalt deckt sich mit früheren Berichten<sup>6</sup>). Neu ist die Feststellung, daß Cuproxamlignin der Fichte und mit 1-proz. Schwefelsäure verkochtes Dehydrierungspolymerisat des Coniferylalkohols dasselbe Ultrarotspektrum zeigen. Außer den Banden der bekannten Gruppen erscheinen in diesen Spektren solche von Doppelbindungen. Im Dioxan-löslichen Methylignin wurde aktiver Wasserstoff festgestellt, entsprechend 4,5% Hydroxyl. Dieses muß tertiär sein. Damit ist der Rest von Sauerstoff erklärt, der bisher nicht zu erfassen war<sup>7</sup>).

Methoxy-coniferylalkohol aus Syringin liefert gleichfalls ein Dehydrierungspolymerisat. Laubholzignin ist als Mischpolymerisat aus Dehydrierungsprodukten dieses Alkohols und des Coniferylalkohols anzusehen. An einzelnen Ligninarten (z. B. der Pappel und an methoxylärmeren Ligninen) dürfte p-Oxyzimtalkohol beteiligt sein.

#### Aussprache:

*B. Vollmert*, Karlsruhe: Aus Zuckerrübenschnitzeln lassen sich geringe Mengen von freier Ferulasäure isolieren. Tritt diese auch in Fichtenholzignin auf? *Vortr.*: Freie Ferulasäure wurde nicht gefunden. Sie ist aber von Interesse wegen der Dehydrierungsreaktionen, die sich mit ihr ausführen lassen.

#### F. MICHEEL, Münster: Zur Struktur der Eiweißstoffe.

Der Aufbau der Proteine aus langen Ketten von peptidartig miteinander verbundenen Aminosäure-Resten, wie er von *E. Fischer* gefolgert wurde, muß auch heute als das durch chemische und biochemische Befunde gesicherte Grundprinzip der Eiweißstruktur angesehen werden. Demgemäß lassen sich freie Amino-, Carboxyl-, Phenol- u. a. Gruppen durch Umsatz mit verschiedenen Reagentien nachweisen. Daß darüber hinaus noch andere, nicht bekannte Strukturelemente im Eiweiß vorhanden sind, zeigen z. B. die Denaturierung, die sich nicht restlos befriedigend aus der Peptid-Struktur ergibt oder die Abhängigkeit der Molekulargewichte vom  $pH$ -Wert der Lösungen. Auch der früher von uns berichtete leichte Umsatz mit Formamid und Thio-formamid kann nicht zwanglos gedeutet werden. Unter den weiteren von uns untersuchten Stoffen, deren Reaktionen das Vorliegen bisher unbekannter Strukturelemente in Proteinen zeigen, wird über die Reaktion der 1-Amino-zucker berichtet. Diese reagieren mit verschiedenartigen Eiweißstoffen unter mildesten Bedingungen ( $pH$  7–8) in wäßriger Lösung unter Bildung von Kohlenhydrat-Eiweißverbindungen. Beim Umsatz mit 1-Amino-glucose tritt ein Hexose-Rest auf eine Molekel-einheit von etwa 30 000 bei Gelatine, Serum-albumin und Casein und etwa 60 000 bei Serum-globulin, Edestin und Zein. Dementsprechend tritt mit 1-Amino-cellobiose ein Disaccharidrest ein. 1-Äthyl-amino-glucose und 1-Anilido-glucose verhalten sich analog. Es handelt sich dabei nicht um eine Salzbindung. Dies zeigt, daß auf die angegebenen Molekelreste je eine Gruppe bisher unbekannter Struktur in den Proteinen vorhanden sein muß. Die wiederkehrenden Untereinheiten von etwa 30 000 und 60 000 kommen den nach der Ultrazentrifugenmethode ermittelten Vielfachen von 17 500 für die Molekulargewichte nahe, liegen aber bei den bisher untersuchten Eiweißstoffen bei niedrigen Vielfachen. Es ist ein Zusammenhang zwischen dem  $pH$ -abhängigen reversiblen Zerfall der Proteine in niedere Einheiten und dem Umsatz mit Aminosukcern zu vermuten.

#### Aussprache:

*Vortr.* auf Anfrage *Helferich*, Bonn: Die Bildung von N-Glykosiden mit freien Amino-Gruppen der Proteine ist sehr unwahrscheinlich, da in sehr verdünnter wäßriger Lösung gearbeitet wird. Es sollten dann auch Aminosäuren oder Peptide reagieren. Auch das Verhalten des Insulins spricht dagegen. *Brockmann*, Göttingen: Sind fermentative Abbauprodukte untersucht worden? Die Umsetzung von Aminosukcern müßte sich zur Herstellung neuer Antigene verwenden lassen. Sind Versuche solcher Art durchgeführt worden? *Kraut*, Dortmund: Möglicherweise wiederholt sich unabhängig von der übrigen Zusammensetzung beim natürlichen Aufbau der Eiweißkörper eine bestimmte Kombination von Aminosäuren nach der Stufe von 30 000 bzw. 60 000 Mol. Gew., auf welche der Aminosucker ein Reagens ist. *Schmitz-Dumont*, Bonn: Könnte man Wasser als Reaktionsmedium durch ein anderes Lösungsmittel ersetzen, um die Hydrolyse des Aminosuckers auszuschließen? *Vortr.*: Eiweißstoffe sind in den meisten nichtwäßrigen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Lediglich das Zein ist in hochprozentigen Alkoholen löslich und verhält sich darin gegenüber 1-Aminoglucose wie andere Proteine in Wasser. *Heyns*, Hamburg: Welche Wirkung haben Glykose oder Glykosamin? *Vortr.*: Glucose reagiert nicht. Glucosamin wurde aus äußeren Gründen noch nicht untersucht. *Heyns*: Ist eine adsorptive Wirkung mit Sicherheit auszuschließen? Es wird auf die Analogie zwischen der Zuckeradsorption und der Adsorption von Stoffen mit hydrophilen Bindungen an Amylose im Gegensatz zum Amylopektin hingewiesen. *Vortr.*: Adsorption ist ausgeschlossen, weil in verdünnten Lösungen ausdialysiert wird, auch bei  $pH$  4–5. — (Ergänzende Bemerkungen) Mol. Gew.-Bestimmungen der Reaktionsprodukte mit Aminosäuren mittels der Ultrazentrifuge konnten bisher aus äußeren Gründen nicht ausgeführt werden. Über den Vergleich von denaturiertem und nativem Eiweiß liegen bisher noch wenige

Befunde vor. Ebenso sind die Untersuchungen von Protaminen noch nicht abgeschlossen. Immunbiologisch soll demnächst geprüft werden. — Wir fanden, daß auch gewisse organische Säuren unter analogen Bedingungen chemische Bindungen mit Proteinen (keine Salzbindung) eingehen.

#### Donnerstag Nachmittag:

*SCHMITZ-DUMONT*, Bonn: Über den Zusammenhang zwischen Bildungsenergie und Kationenradius bei Komplexsalzen.

Der Einfluß des Kationenradius  $\rho_M$  auf die Bildung von Anlagerungskomplexen wurde an Reaktionen vom Typ  $MF + M_2Zn(I) \rightarrow M_3[ZnF]$  (II) untersucht ( $M$  = Alkalimetall). Unter der Voraussetzung, daß (II) ein echtes Komplexsalz (Inselstruktur) ist, kann für die Bildungsenergie  $B$  von (II) als Funktion des  $\rho_M$  eine Näherungsgleichung abgeleitet werden; vorausgesetzt, daß der Radius des Komplexions  $ZnF^3-$  eine gewisse, genau angebbare untere Grenze nicht unterschreitet, besitzt die Funktion  $B(\rho_M)$  ein Maximum, das durch einen bestimmten Kationenradius  $\rho_{M_{max}}$  charakterisiert ist. Beim Ersatz von  $M$  in der Verbindung  $M_3[ZnF]$  durch die Alkalimetalle in der Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs sind für den Gang von  $B$  mit steigendem  $\rho_M$  drei Fälle denkbar: 1) Das Maximum von  $B$  liegt bei einem Kationenradius  $\rho_{M_{max}} < \rho_{Li}$ : monotoner Abstieg von  $B$ ; 2)  $\rho_{M_{max}} > \rho_{Li} < \rho_{Cs}$ : Anstieg von  $B$  bis zu einem Höchstwert, dann Absinken; 3)  $\rho_{M_{max}} > \rho_{Cs}$ : Monotoner Anstieg von  $B$  vom Li- bis zum Cs-Salz. Bisher wurde nur Fall 3 beobachtet. Das Vorliegen von Fall 2 konnte in der Systemreihe  $MF/M_2CO_3$  festgestellt werden. Die thermische Analyse ergab, daß im System  $LiF/Li_2CO_3$  ebenso wie bei  $NaF/Na_2CO_3$  keine Verbindung auftritt ( $B < 0$ ). In den Systemen  $KF/K_2CO_3$  und  $RbF/Rb_2CO_3$  existiert je eine kongruent schmelzende Verbindung  $M_3[CO_3F]$  ( $B < 0$ ). Dagegen ist die analoge Cs-Verbindung nicht vorhanden ( $B < 0$ ).  $B$  steigt also von negativen zu positiven Werten an, um nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder zu negativen Werten abzusinken. Durch den Nachweis eines Höchstwertes der Bildungsenergie  $B$  ist der Beweis erbracht, daß die abgeleitete Funktion  $B(\rho_M)$  im Prinzip richtig ist und daß sie wenigstens zur qualitativen Deutung der Experimentalbefunde verwendet werden kann. Das Auftreten eines Maximums ergibt sich aus dem Wechselspiel der Gitterenergien der beiden Ausgangskomponenten und des Komplexsalzes. Bei Kenntnis von  $\rho_{M_{max}}$  und  $\rho_o$ , dem zu  $B=0$  gehörenden Kationenradius, läßt sich die Komplexbildungsenergie  $Q_K$  für den Vorgang  $ZO_n^{2-} + F^- \rightarrow ZO_nF^{3-} + Q_K$  annähernd berechnen. Im Falle der Fluorocarbonate ergibt sich  $Q_K \approx -100$  kcal. Bei den Systemreihen  $MF/M_2Zn_4$  ( $Z=S, Cr, Mo$  oder  $W$ ) steigt die Bildungsenergie der Verbindungen  $M_3Zn_4F$  monoton an (Fall 3).

#### Aussprache:

*Thilo*, Berlin: Sind die Verbindungen bei tieferen Temperaturen stabil? *Vortr.*: Bei Zimmertemperatur durchaus. *Klemm*, Kiel: Die Überlegungen sind sicherlich grundsätzlich richtig, jedoch muß vor einer Überschätzung der Zahlenwerte gewarnt werden, da die Genauigkeit der notwendigen Voraussetzungen nur gering ist. *Vortr.*: Wesentlich ist die qualitative Deutung der Ergebnisse. Die Zahlenwerte geben nur die Größenordnung. *W. Fischer*, Hannover: Wie ist die Inselstruktur der untersuchten Komplexsalze nachgewiesen worden? Liegen röntgenographische Untersuchungen vor? *Vortr.*: Röntgenographische Strukturaufklärungen liegen noch nicht vor. Ramanaufnahmen von *Goubeau* lassen gewisse Schlüsse zu. *Goubeau*, Göttingen: Die Fluorocarbonate haben dem Ramanpektrum nach Inselstruktur, während beim Fluorosulfat mehr Linien auftreten, als für eine einfache Struktur  $(SO_4F)^3-$  zu erwarten sind, so daß größere Komplexe wahrscheinlich sind. *E. Rosenbohm*, York: Liegen Daten für die Molvolumina vor, um zu sehen, ob bei der Verbindungsbildung eine Volumenverringering stattfindet? *Vortr.*: Solche Daten, die Rückschlüsse auf Grund der *Bilzschens* Raumchemie gestatten, liegen noch nicht vor. *Schwarz*, Aachen: Wie verhalten sich die Verbindungen im wäßrigen Medium? Zerfallen sie vollständig in die Komponenten? *Vortr.*: In wäßriger Lösung vollständig.

*TH. FÖRSTER*, Göttingen: Beobachtungen über die  $pH$ -Abhängigkeit der Fluoreszenz.

Viele fluoreszierende Verbindungen verändern in wäßriger Lösung mit dem  $pH$ -Wert ihr Fluoreszenzspektrum (Fluoreszenzindikatoren). Wenn diese Veränderungen von ebensolchen des Absorptionsspektrums begleitet sind, können sie durch Anlagerung oder Abspaltung von  $H^+$ -Ionen in üblicher Weise gedeutet werden. In vielen Fällen ist aber der Fluoreszenzumschlag von keinem Absorptionsumschlag begleitet. Eine diesbezügliche frühere Beobachtung von *Weber* (1931) am 1-4-Naphthylamino-sulfonat wurde bestätigt. Es wurde dabei gefunden, daß dieser Fluoreszenzumschlag von blau nach grün beim Übergang von neutraler zu stark alkalischer Lösung nicht durch kontinuierliche Verschiebung eines Maximums, sondern durch das Verschwinden eines solchen und das Auftreten eines zweiten zustande kommt. Bei einer Reihe anderer aromatischer Amino- und Oxy-Verbindungen wurde die gleiche Erscheinung beobachtet, besonders deutlich bei der Trisulfonsäure des 3-Aminopyren.

Die Erscheinungen werden durch Einstellung von Dissoziationsgleichgewichten in den angeregten Elektronenzuständen der Molekeln gedeutet, die von denjenigen der unangeregten Zustände abweichen. Damit in Einklang steht die Beobachtung, daß durch Verringerung der Fluoreszenzdauer infolge teilweiser Löschung der Fluoreszenzumschlag unterdrückt wird. Bei den Amino-Verbindungen muß eine elektrolytische Dissoziation der Amino-Gruppen unter Bildung von Aminat-Ionen im angeregten Zustande angenommen werden.

Die Untersuchung derartiger Fluoreszenzumschläge ermöglicht eine Abschätzung der Einstelldauer elektrolytischer Dissoziationsgleichgewichte sowie die Charakterisierung instabiler und sonst unzugänglicher Zustandsformen von Verbindungen.

#### Aussprache:

*R. Haul*, Hamburg: Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dürfte auch Aufschlüsse über die sich hier einstellenden Gleichgewichte geben. *Suhrmann*, Braunschweig: Da die Beeinflussung der angeregten Zustände durch die  $OH^-$ -Ionen innerhalb der beschränkten Verweilzeit erfolgen muß, sollte der Effekt durch eine Erhöhung der Viscosität und damit eine Verringerung der Beweglichkeit der  $OH^-$ -Ionen beeinflussbar sein; vielleicht könnte man mittels des Effektes die Beeinflussung der Beweglichkeit von  $OH^-$ -Ionen durch Neutralsalze studieren. *Vortr.*: Es ist anzunehmen, daß der Fluoreszenzumschlag weniger durch die Lage als durch die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes bestimmt wird und daß

<sup>6</sup>) Diese Ztschr. 61, 228 [1949]; Sitz. Ber. Heidelberger Akad. Wiss., math.-nat. Klasse, 1949, 5. Abhandl. (Springer-Verlag).

<sup>7</sup>) K. Freudenberg u. G. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 563, 146 [1949]. Vgl. dazu auch diese Ztschr. 61, 344 [1949].

deshalb deren Temperaturabhängigkeit gemessen wird. Der Umschlag der Aminosulfonate wird zweifellos durch die Diffusionsgeschwindigkeit der OH<sup>-</sup>-Ionen bestimmt und hängt infolgedessen von der Viskosität des Lösungsmittels ab. Da es sich aber um keine freie Diffusion, sondern um eine solche unter der Wirkung elektrostatischer Kräfte handelt, gestattet die Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen keine unmittelbaren Schlüsse auf Veränderungen der Viskosität.

**E. JENCKEL**, Aachen: Über die innere Dämpfung in glasigen und kristallinen hochmolekularen Stoffen.

An Torsionsschwingungen wird die Dämpfung und die Frequenz, hieraus der Torsionsmodul bestimmt. Bei hochmolekularen Gläsern, Polystyrol und techn. Polyvinylchloriden fällt der Modul fast sprunghaft bei der „Einfriertemperatur“, während die Dämpfung ein sehr ausgeprägtes Maximum aufweist. Bei dieser Temperatur verlieren die Grundmolekeln ihre Spannung innerhalb der Dauer einer Schwingung und verschieben sich gegeneinander. An Quarzglas nimmt zwischen 20 und 200° die Dämpfung ein wenig, an Silicatglas wesentlich stärker zu, obwohl die Einfriertemperatur bei 1000° bzw. bei 450° liegt. Auch in Kristallen ist bekanntlich innere Beweglichkeit möglich, dementsprechend nimmt auch in Kupfer und Eisen die Dämpfung mit der Temperatur zu, bei letzterem schwächer wegen der höheren Rekristallisationstemperatur. Versuche an Poly-Urethan, das glasige und kristalline Anteile miteinander enthält, ergeben ein breites Maximum der Dämpfung um +40°, das nach dem Tempern zwischen 100 und 170° bei unverstreckten Fäden sinkt, bei vorverstreckten aber ansteigt. Vermutlich bedeutet die Temperatur von +40° die Rekristallisationstemperatur des Poly-Urethans. Bei unverstreckten Fäden liegen die durch Tempern erzeugten kristallinen Bereiche regellos zur Zugrichtung und vermindern die Anzahl der Gelegenheiten zu Schiebungen, bei verstrecktem liegen sie günstig und erhöhen die Möglichkeiten zu Schiebungen.

**H. E. SUESS**, Hamburg: Die Häufigkeit der Edelgase auf der Erde und im Kosmos.

Der Gehalt der Erdatmosphäre an Ne, Kr, X, sowie A<sup>36</sup> und A<sup>38</sup>, d. h. an den Edelgasen, die nicht durch radioaktive Prozesse nachgebildet werden, wird verglichen mit der Häufigkeit dieser Edelgase im Kosmos. Hierbei wird angenommen, daß sich die Erde aus einer Urmaterie gebildet hat, deren chemische Zusammensetzung die gleiche war, wie die der Sonne und der anderen Fixsterne. Bezeichnet man mit  $N_{\text{ter}}$  die Menge eines Edelgases in der Erdatmosphäre, bezogen auf die Gesamtmenge Siliacium des Erdballes, und mit  $N_{\text{sol}}$  die Menge dieses Edelgases auf der Sonne, dann findet man für die genannten nichtradiogenen Edelgase die folgende empirische Beziehung für die Abhängigkeit des Verhältnisses  $N_{\text{ter}}/N_{\text{sol}}$  vom  $-\log_{10} \frac{N_{\text{ter}}}{N_{\text{sol}}} = 10 \cdot e^{-0.045 M/m_1} \pm 7.1$  Atomgewicht,  $M$  ( $m_1$  = Masseneinheit):

Eine mögliche Deutung dieses empirischen Befundes ergibt sich mit der vereinfachenden Annahme, daß nach der Kondensation der Erdmaterie in einer ersten Phase das 10<sup>4</sup>-fache eines zurückbleibenden geringen Restes konvektiv, d. h. ohne das Auftreten von Separationseffekten aus dem Gravitationsfeld der Erde abgewandert ist, und daß hiernach in einer zweiten Phase für den geringen noch verbliebenen Anteil während einer begrenzten Zeitdauer eine bevorzugte Abwanderung der leichteren Edelgase über einen kleinen Potentialwall stattgefunden hat. Durch hohe Temperatur allein kann der Verlust an Edelgasen in diesen beiden Phasen nicht erklärt werden, jedoch wird der empirische Befund verständlich, wenn man die hohe Rotationsgeschwindigkeit der Erde unmittelbar nach ihrer Bildung mit in Betracht zieht.

Es wird darauf hingewiesen, daß während der zweiten Phase auch eine Verschiebung in der isotopischen Zusammensetzung eingetreten sein müßte, die massenspektroskopisch nachgewiesen werden könnte.

**H. LUTHER**, Braunschweig: Neuere Ergebnisse bei der Spektroskopie des Naphthalins und einiger seiner Derivate.

Die physikalisch-chemischen Meßwerte 2-substituierter Naphthaline, wie Dichte, Brechung, Viskosität, Oberflächenspannung, Molrefraktion, Moldispersion, Parachor, Dipolmoment liegen näher an den theoretischen Erwartungswerten für ein System mit fixierten Doppelbindungen als die 1-substituierte Naphthaline, die einem System mit aromatischem ausgeglichenen Doppelbindungen entsprechen. Um die Konstitution und Reaktivität dieser Verbindungen mit den spektroskopischen Methoden der Ramanstreuung und der Ultrarotabsorption weiter aufzuklären, war es notwendig:

- 1) die Zuordnung des Naphthalin-Schwingungsspektrums über die empirischen Ergebnisse hinaus, die sich meist auf Vergleiche mit dem Benzol stützten, fester zu untermauern,
- 2) zu untersuchen, ob bereits im Stammkörper die Bindungen am C-Atom 1 gegenüber denen am C-Atom 2 Unterschiede zeigten,
- 3) Verschiebenheiten der Spektren 1-substituierter Naphthaline von denen 2-substituierter Naphthaline zu deuten.

Zu 1) gelang es, das Octadeutero-naphthalin zu synthetisieren\*) und sein Raman-, Ultrarot- und UV-Spektrum aufzunehmen. Durch Vergleich der Spektren des normalen und des deuterierten Naphthalins waren die C-C- und C-H-Schwingungen festlegbar und mit Hilfe der Redlich-Teller-Regel die Symmetrieklassen der Schwingungen bestimmbar.

Zu 2) wurden das 1- und 2-Deutero-naphthalin synthetisiert. Die C-D-Valenz-Schwingungen waren in Raman-Streuung und Ultrarot-Absorption für beide Substanzen gleich. Im Stammkörper besteht also kein Unterschied im Bindungszustand an den verschiedenen C-Atomen.

Zu 3) wurden das 1- und 2-Mono-deutero-methyl-naphthalin und verschiedene Substanzen mit paraffinischen (Methyl- bis Hexadecyl-) olefinischen (Vinyl-, Propenyl-, Allyl-) cycloolefinischen (Cyclopentenyl-, Cy-

clohexenyl) und aromatischen (Phenyl-, Naphthyl-) Substituenten in 1- und 2-Stellung sowie verschiedene Halogen-naphthaline untersucht. Die Spektren der 1-Derivate unterschieden sich in dem Doppelbindungssystem zuzuordnenden Frequenzen wenig von denen des Stammkörpers. Die 2-Derivate mit paraffinischen, olefinischen und cycloolefinischen Substituenten zeigten eine beträchtliche Erhöhung und Verstärkung der Doppelbindungsfrequenzen. Während in den 1-Isomeren die höchsten C-C-Frequenzen bei 1626 cm<sup>-1</sup> mit schwacher Intensität lagen, stiegen sie in den 2-Isomeren unter Intensitätsverstärkung auf 1635 bis 1640 cm<sup>-1</sup> an. Daneben traten Linien bei 1600 cm<sup>-1</sup> auf. Aus den Gesetzmäßigkeiten charakteristischer Frequenzen von Kohlenwasserstoffen wurde abgeleitet, daß durch diese Frequenzlagen eine partielle Fixierung der Doppelbindungen in einem Ringe des Systems bei bestimmten 2-substituierten Naphthalinen gekennzeichnet sei. Zu ähnlichen Schlüssen berechtigten auch die Spektren mehrfach alkylierter Naphthaline. Das anders geartete Verhalten halogensubstituierter Naphthaline sollte einen Masseffekt als Ursache für die Frequenzverschiebungen ausschließen.

**W. GROTH**, Hamburg: Über wasserstoff-stabilisierte Gaszentrifugen\*).

Bei früheren Versuchen zur Anreicherung gas- oder dampfförmiger Isotope in Ultrazentrifugen hatten sich in vielen Fällen Störungen bemerkbar gemacht (Gaskonvektionen oder -turbulenzen), die durch geringe Temperaturunterschiede innerhalb des Rotors bzw. durch die erzeugte radiale Konvektion beim Abpumpen aus der Achse des Rotors hervorgerufen werden. Nach Martin treten in Richtung starker Schwerfelder in unmittelbarer Nähe warmer oder kalter Wände spontane Gasbewegungen auf, während durch die mit dieser Bewegung verbundenen Expansions- bzw. Kompressionseffekte, welche beträchtliche Temperaturveränderungen zur Folge haben, im Inneren des Gases eine adiabate Stabilisierung eintritt.

Um diese Störungen zu verhindern, wurde den zu trennenden schweren Gasen Wasserstoff in großem Überschuß (bis zu 90 Mol%) zugesetzt. Beim Wasserstoff treten infolge seines geringen Molgewichtes auch in sehr starken Schwerfeldern nur geringe Druckgradienten auf; dadurch entfallen bei diesem Gas praktisch störende „spontane“ Konvektionen und außerdem wirken wegen des Unterschiedes zwischen Druck- und Dichtegradienten bei Gasmischungen radialen Strömungen so starke äußere Kräfte entgegen, daß sie praktisch unterdrückt werden. Die Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs ist ferner so groß, daß keine größeren Temperaturunterschiede auftreten können und somit auch aus diesem Grunde das Kriechen entlang der Wandungen vermieden wird.

Die theoretisch zu erwartenden Anreicherungsgrade werden bei den Versuchen mit Stabilisierung durch Wasserstoff niemals unterschritten; da durch den Wasserstoffzusatz gleichzeitig eine große Erleichterung in der Bestimmung des isotopischen Anreicherungsgrades eintritt, der aus der Verschiebung des Verhältnisses von Wasserstoff zu schwerem Gas berechnet werden kann, und da ferner in einigen Fällen eine Vervielfachung des Einzelschrittes festgestellt werden konnte, ist mit dieser Methode die Anreicherung von Isotopen mit Hilfe von Gaszentrifugen in ein experimentell neues Stadium getreten. Die Vervielfachung kann eine Reihe von Gründen haben, die der experimentellen Beobachtung naturgemäß schwer zugänglich sind; 1) eine Art von Gegenstromwirkung infolge der beim Abpumpen entstehenden thermischen Effekte; 2) Ausnutzung der verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeit der Isotopenarten; 3) Erhaltung des Drehimpulses der radial nach innen bewegten Gasmassen infolge Verhinderung von Turbulenzen.

Bisher wurden als Testgas die Isotope des Xenons und Kryptons, ferner die Selen-Isotope in Form von SeH<sub>2</sub> angereichert; Versuche zur Anreicherung der Germanium-Isotope sind im Gange.

Aussprache:

**H. Martin**, Kiel: Durch die Beimischung von Wasserstoff wird doch zweifellos die Diffusionsgeschwindigkeit (Isotopen-Transport) herabgesetzt. Wie stark ist der Einfluß? **Vortr.:** Wegen des großen Diffusionskoeffizienten im Wasserstoff ist der hemmende Einfluß gering.

**Freitag Vormittag:**

**E. THILO**, Berlin: Über das System LiF-BeF<sub>2</sub>, ein Modell für das System MgO-SiO<sub>2</sub>.

Es wird gezeigt, daß das Schmelzdiagramm des Systems LiF-BeF<sub>2</sub> bis in Einzelheiten dem System MgO-SiO<sub>2</sub> entspricht. Die Temperaturen entsprechender Punkte der Liquidus- und Haltepunktlinien verhalten sich in absoluter Zählung wie 1:2.88. Damit ist das System LiF-BeF<sub>2</sub> ein Modell für das System MgO-SiO<sub>2</sub> im Sinne von V. M. Goldschmidt<sup>1)</sup>.

Aussprache:

**W. Klemm**, Kiel: Zur Klärung der Verhältnisse zwischen Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> und Li(BeF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> sollte man unbedingt versuchen, durch langes Tempern zu kristallisierten Produkten zu kommen, die man dann durch Röntgenaufnahmen und durch Erhitzungskurven untersuchen könnte. **W. Fischer**, Hannover: Warum ist beim BeF<sub>2</sub> die Neigung zur glasigen Erstarrung größer als beim SiO<sub>2</sub>? Um gut kristallisierte Verbindungen zu bekommen, sollte man versuchen, Be-Metall in HF zu lösen, denn nach bisher veröffentlichten Versuchen erhält man beim Lösen von Al(OH)<sub>3</sub> in HF zum Teil basische Salze, beim Lösen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schon weniger und beim Lösen von Al-Metall in HF tadellos kristallisierende Verbindungen. **Rose**, Hamburg: Das System LiF-BeF<sub>2</sub> als Modell für das System MgO-SiO<sub>2</sub> ist sehr wichtig, da das von **Bowen** und **Andersen** untersuchte System MgO-SiO<sub>2</sub> die Grundlage für das Entstehen der Olivin-Augit und Hornblendegesteine liefert. Überraschend ist das Auftreten einer Li-Be-F-Verbindung mit Glimmerstruktur. Der Zusammenhang der Mg-haltigen Glimmer mit dem Olivin ist schon lange von verschiedenen Seiten vermutet worden. Der Modellversuch kann als wesentliche Bestätigung angesehen werden. Für die Entstehung des synthetischen Klinoenstatits und der  $\beta$ -MgSiO<sub>3</sub>, Hornblende soll die Vorbehandlung (Erhitzung bzw. Tempern) des SiO<sub>2</sub> von Bedeutung sein. Etwas Ähnliches scheint sich auch für das Auftreten der kristallisierten Phasen im Modellversuch anzudeuten.

\* ) Demnächst ausführlich in Chem.-Ing.-Technik.

<sup>1)</sup> Vgl. die Arbeit von E. Thilo und H. A. Lehmann, Z. anorgan. und allg. Chemie, 258, 332—335 1949.

\*) J. Goubeau, H. Luther u. C. Feldmann, Göttingen 1948, unveröff.

verschiedener Molekelfractionen von dem ursprünglichen Kollagen mit Hinblick auf den chemischen Aufbau nicht allzuweit entfernt ist. Die nach verschiedenen Methoden meßbaren Molekulargewichte der Gelatine sind  $p_{11}$ - und temperaturabhängig. Diese Vorgänge sind im gewissen Umfang durch Aggregation und Desaggregation deutbar. Es wurde ein Überblick über die Bausteinzusammensetzung, das mittlere Bausteingewicht, von anderen Autoren bereits vorgeschlagene Formulierungen und aus Gelatine einzeln isolierte Polypeptide gegeben.

Die verwendete Gelatine ergab osmotisch ein Molekulargewicht von 75000 bei 20° und zeigte bei 30° deutliche Desaggregationserscheinungen. Das Verhältnis von Aminostickstoff zu Gesamtstickstoff wurde durch Formol-Titration und Bestimmung nach *van Slyke* ermittelt. Es wurden dann alkalische und saure Abbauprobe mit verschiedenen Säure- bzw. Alkalikonzentrationen, Temperaturen, Zeitabständen und Gelatinekonzentrationen in umfangreichen Einzeluntersuchungen durchgeführt. Abnahme der Molekülgrößen und Ausmaß der Partialhydrolyse wurden durch Fällungstitration (auf Trübungspunkt) sowie Formol-Titration, optische Drehung, verfolgt. Die Reproduzierbarkeit war sehr gut. Es zeigte sich, daß die Alkalihydrolyse wesentlich schneller verläuft als die Säurehydrolyse. Weitere umfangreiche Untersuchungen galten der Aufteilung der Partialhydrolysate, wofür die früher üblichen Methoden der Ausfällung mit verschiedensten Fällungsmitteln, sowie auch Anwendung der üblichen Chromatographie sich als ungeeignet erwiesen. Es wurde dann eine Trennung durch fraktionierte Ausfällung mit Methanol und Aceton durchgeführt, die eine weitgehende Aufteilung ermöglichte und bei dem Säurehydrolysat z. B. zu 42 Unterfraktionen führte. Weitere Untersuchungen über Einheitlichkeit und Zusammensetzung der Unterfraktionen mit Verhältnissen von Aminostickstoff zu Gesamtstickstoff zwischen 1:3 und 1:5 erfolgen unter Zuhilfenahme der Papierchromatographie mit Wasser-Phenol und Wasser-Butanol. Es zeigte sich, daß das Verfahren der Verteilungschromatographie ohne eine entsprechende Vorfraktionierung der Partialhydrolysate nicht durchführbar ist. Modellversuche mit Polypeptiden ergaben eine Vergrößerung der Wanderungsgeschwindigkeit über Di-, Tri-, Tetra- und Pentaglycin, während dann plötzlich die Wanderungsgeschwindigkeit bei dem entsprechenden Hexapeptid und bei dem Nonapeptid auf sehr geringe Werte zurückspringt. Über die Zusammensetzung mit Quecksilberacetat gefällter Partialfraktionen wurde berichtet. Der Fortgang der Untersuchungen ist durch die bisherigen Versuchsergebnisse weitgehend vorgezeichnet.

Aussprache:

*Schlubach*, Hamburg: Regt an, die Isolierung des Ausgangsmaterials möglichst schonend vorzunehmen, um die mit der Verwendung eines technischen Produktes verbundene Unsicherheit hinsichtlich des Grades des bereits erfolgten Abbaus zu vermeiden. *Vortr.*: Chemische Behandlung (Bleichung, Säurebehandlung) ist natürlich auszuschließen. Löslichmachung scheint ohne tiefgehende Eingriffe möglich. *Micheel*, Münster: Wurde die Hydrolyse zur Vermeidung der Bildung von gefärbten Produkten mit HCl-Ameisensäure ausgeführt? Liegen Anhaltspunkte für die Existenz von Verzweigungen vor? *Vortr.*: Mit Ameisensäure wurde nicht gearbeitet; chemische Hinweise für Verzweigungen wurden bisher nicht erhalten. *Tschesche*, Hamburg: Schlägt vor, Polypeptide nach der Gegenstromverteilungsmethode zu trennen. *Vortr.*: Als Kombinationsmethode ist das Verfahren sicher interessant, aber doch in der Wirksamkeit begrenzt. *Kraut*, Dortmund: Sind die Spaltprodukte der Einwirkung von Peptidasen unterworfen worden? Meist sind Spaltstücke der Proteinase durch Säure besonders leicht hydrolysierbar. *Vortr.*: Entsprechende Versuche sind beabsichtigt. *Brockmann*, Göttingen: Wurde bei Polypeptiden der Verteilungskoeffizient bestimmt? Wenn diese nicht mit den Befunden im Papierchromatogramm übereinstimmen, wäre das Verhalten höherer Peptide bei der Papierchromatographie vielleicht auf Adsorption zurückzuführen. *Vortr.*: Dieser Anregung soll nachgegangen werden. *Goedeler*, Bonn: Sind die erhaltenen Fraktionen im elektrischen Feld einheitlich? *Vortr.*: Wahrscheinlich nicht. *Hefferich*, Bonn: Verweist auf die neuerdings von Antweiler, Bonn, entwickelte 2–3000 DM kostende Theorell-Apparat für analytische Zwecke und fragt nach der bei der Papierchromatographie verwendeten Papiersorten. *Vortr.*: Grundsätzlich sind die meisten handelsüblichen Sorten brauchbar. Gearbeitet wurde mit Schleicher-Schüll Nr. 595. Vorheriges Waschen ist erforderlich.

**II. KRAUT, Dortmund: Über eine Modifikation der Arginin-Bestimmung nach Sakaguchi.**

Die Rotfärbung des Arginins mit  $\alpha$ -Naphthol und Hypobromit, die von *Sakaguchi* zum Nachweis des Arginins verwendet wurde, ist in der bisherigen Form zu einer quantitativen Bestimmung ungeeignet. Sie hat kein klares Ende, sondern führt zu langdauernden Farbveränderungen. Die Farbtiefe ist von den Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe sehr abhängig.  $\alpha$ -Naphthol allein gibt mit Hypobromit wechselnde Braun- bis Violettfärbungen. Andere Aminosäuren wie Tyrosin und Glycin und vor allem Histidin stören. Mit *E. v. Schrader-Beilstein* und *M. Weber* wurde versucht, die Reaktion zu einer brauchbaren Bestimmungsmethode umzuwandeln.

Die erreichte Färbung kann stabilisiert werden durch Extraktion des Farbstoffs mit Butanol. Danach ließ sich feststellen, daß das Maximum der Farbtiefe bei einem Mol-Verhältnis von Arginin :  $\alpha$ -Naphthol : Hypobromit = 1 : 2 : 20 eintritt. Man muß daher bei der Bestimmung stets 10 Mol Hypobromit auf 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol anwenden. Führt man nunmehr die Reaktion mit wechselnden Arginin-Mengen durch, so erhält man zwar im Durchschnitt mehrerer Bestimmungen Farbtiefen, die dem Arginin-Gehalt entsprechen, aber die Schwankungen der Einzelbestimmungen sind noch viel zu groß. Es zeigte sich, daß sie zum größten Teil von den Schwankungen der Färbung herrühren, die von Hypobromit mit  $\alpha$ -Naphthol allein entsteht. Wir suchten daher nach substituierten Naphtholen, die eine geringere Verfärbung durch Hypobromit erfahren. Unter den Sulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthols gibt 1-Naphthol-2-sulfosäure mit Hypobromit eine gleichmäßige Gelbfärbung, die im Spektralbereich des mit Arginin entstehenden ziegelroten Farbstoffs nur geringe Absorption verursacht. Diese Sulfosäure ist daher zur Bestimmung geeignet. Extraktion des Farbstoffs mit Butanol ist nicht mehr notwendig. Es genügt, nach  $\frac{1}{2}$  min den Überschuß des Broms mit Harnstoff zu beseitigen.

In Eiweißhydrolysaten kann man die Reaktion erst ausführen, wenn die störenden Aminosäuren entfernt sind. Dazu kann man z. B., da Lysin nicht stört, die chromatographische Adsorption an alkalivorbearbeitetem Wofatit C nach *Th. Wieland* verwenden, bei der Arginin und Lysin gemeinsam von allen anderen Aminosäuren abgetrennt werden.

**B. VOLLMERT, Karlsruhe: Über den alkalischen Pektin-Abbau.**

Wäßrige Pektin-Lösungen zeigen bei der alkalischen Verseifung (0,5% NaOH, 20° C) schon nach wenigen Stunden eine auffallende Abnahme der Viskosität, ohne daß dabei eine Zunahme der Jodzahl festzustellen wäre. Die Annahme, daß dieser Viscositätsabfall durch Abspaltung von Methoxyl-Gruppen bedingt sei, erwies sich als unzutreffend; denn nach Wiedereinführung von Methoxyl-Gruppen in die verseiften Präparate mit Diazomethan (wobei keine Änderung des Molekulargewichtes erfolgte) findet keine Zunahme, sondern eine Abnahme der Viskosität statt. Die Verringerung der Viskosität kann daher nur auf einer Kettenspaltung beruhen.

Um zu erfahren, ob es sich hierbei um eine oxydative Sprengung der Kette handelt (ähnlich dem oxydativen Celluloseabbau in alkalischer Lösung), wurde die Verseifung unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß auch so die Viskosität sich stark verringerte.

Eine eingehende Untersuchung des zeitlichen Ablaufs der Verseifungsreaktion (1-proz. NaOH bei 20°) unter sauerstoff-freiem Stickstoff brachte das Ergebnis, daß die Abbaureaktion bereits nach 3 bis 4 h beendet ist, und daß auch nach weiterer 100 h Einwirkung der Lauge keine weitere Abnahme des Molekulargewichtes erfolgt. Die Molekulargewichte wurden osmotrisch und viscosimetrisch an den Nitrat- und Methyl-Derivaten in Aceton, Essigester und Wasser bestimmt. Die Messungen zeigten eine Abnahme von 150000 auf 60000.

Dieses Ergebnis führt zu dem Schluß, daß innerhalb der Pektinkette eine geringe, definierte Anzahl von Esterbindungen vorhanden ist, die bei der Einwirkung schwacher Natronlauge rasch verseift werden.

Über die Art der vorkommenden Esterbindungen lassen sich noch keine näheren Angaben machen. Die Bindung kann direkt von einer Carboxyl-Gruppe der einen zu einer OII-Gruppe einer anderen Grundmolekel, sie kann aber auch über eine Fremdmolekel erfolgen. Aus dem starken Viscositätsabfall geht jedoch hervor, daß es sich bei der untersuchten Reaktion nicht um die Aufhebung von Quervernetzungen handelt, sondern um eine Sprengung der Pektinkette selbst.

Aussprache:

*Weiss*, Hamburg: Beim technischen, alkalischen Abbau von Pektin sind Zwischenstufen der Viskosität kaum erfassbar. *Vortr.*: Die rasche Abnahme der Viskosität von Pektinlösungen im alkalischen Medium ist schon lange bekannt; die Erfassung von Zwischenstufen ist jedoch lediglich eine Frage des pH-Wertes bei der Verseifung. In Amerika finden solche Zwischenstufen sogar technische Verwendung. *Schlubach*, Hamburg: Zur Klärung der Vorgänge beim alkalischen Abbau wird die Verwendung von pektinase-freier Pektase empfohlen. *Vortr.*: Nach vorläufigen Versuchen in unserem Institut scheint pektinase-freie Tomatenpektase keine Spaltung der Ketten-Esterbindungen zu bewirken. Tomatenpektase vermag jedoch auch Acetyl-Gruppen nicht zu verseifen, ist also sehr spezifisch. Genauere Untersuchungen stehen noch aus. *Micheel*, Münster: Die Formulierung des Pektins mit verzweigten Ketten macht sein Quellungsvermögen besser verständlich als die Formulierung als Fadenmolekel. *Vortr.*: Aus dem Quellungsvermögen allein wird man jedoch nicht auf das Vorliegen von verzweigten Molekeln schließen dürfen, da Quellung und Löslichkeit von Pektin in Wasser durch die Methoxyl-Estergruppen eine hinreichende Erklärung finden. Auch die unverzweigten Celluloseester zeigen Quellungserscheinungen, die denen des Pektins weitgehend ähnlich sind.

**F. WEYGAND, Heidelberg: Neue Synthesen von Folinsäure und mikrobiologische Untersuchungen über Folinsäure\*).**

p-Tolyl-d-isoglucosamin wurde nach Dehydrierung mit Hydrazin mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin zum 2-Amino-6-oxy-8-d-arabotetraoxybutyl-pteridin kondensiert. Dieses gab mit p-Aminobenzoesäureester in Glykol erhitzt durch „Ohle-Spaltung“ eine geringe Menge eines in *S. faecalis* R Test wirksamen Produktes, vermutlich Pterinsäure. Ferner wurde durch Spaltung mit Perjodat der 2-Amino-6-oxy-pteridinaldehyd-8 gewonnen, der bei der hydrierenden Kondensation mit p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure im Pyrazin-Kern hydrierte Folinsäure lieferte. Durch Dehydrieren mit Jod entstand Folinsäure, die im *S. faecalis* R Test und im Perniciosa Test wirksam war.

Bei der direkten Kondensation von p-Tolyl-d-isoglucosamin mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin bildete sich das 2-Amino-6-oxy-9-trioxybutyl pteridin, was durch „Aromatisierung“ infolge  $H_2O$ -Abspaltung aus dem intermediär auftretenden Dihydro-tetraoxybutyl-pteridin erklärt wird. Analog lieferten Dioxyacetone (als Diacetat), Diaminoacetone und Aceton-1,3-di-(p-formylaminobenzoesäure) mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin Methyl-pteridine. Da bei der ersten amerikanischen Folinsäuresynthese aus Acrolein-dibromid, p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure und Triamino-oxy-pyrimidin zunächst eine Dihydro-folinsäure entstehen muß, die durch Wiederabspaltung von p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure z. T. in das 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin übergehen könnte, wurde durch Verwendung geeigneter  $C_3$ -Verbindungen versucht, die Dihydrostufe zu vermeiden. Dies gelang mit 2,2,3-Tribrompropionaldehyd und 1,1,3-Tribromacetone. Mit Tribromacetone wurden bis 14% Folinsäure erhalten. – Bei Staphylokokken wurden unter 25 untersuchten Stämmen 11 Folinsäure-bedürftige festgestellt, bei 6 Stämmen zeigte Folinsäure einen Zuwachseffekt und 8 Stämme wuchsen im Folinsäurefreien Medium gut. (Diese und die folgenden Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dr. E. F. Möller und A. Wacker ausgeführt.)

Ein neuer Folinsäure-Test mit Folinsäure-bedürftigen Staphylokokken wurde ausgearbeitet, der gleich zuverlässig ist wie der mit *S. faecalis* R. Der 2-Amino-6-oxy-pteridinaldehyd-8 erwies sich als ein Antagonist der Folinsäure. Mit diesem Aldehyd und p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure vermochten zahlreiche Folinsäure-bedürftige Bakterien zu wachsen, wobei

\* Vgl. diese Ztschr. 61, 344 [1949].



eine Adaptation stattfindet. Die adaptierten Bakterien vermögen aus den beiden Komponenten Folinsäure zu synthetisieren, die sich sowohl in der Nährlösung wie auch in den Bakterien befindet. Mit der Adaptation geht die Hemmwirkung des Aldehyds verloren. Die durch Adaptation erworbene Fähigkeit der Bakterien, aus Aldehyd + p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure Folinsäure zu synthetisieren und nicht mehr durch Aldehyd hemmbar zu sein, bleibt bei zahlreichen Passagen in Folinsäure-haltigem Medium erhalten. — Der von anderen Autoren (*Lampen* und *Jones, Tasche, Auhagen*) erhobene Befund der Einteilung der Bakterien in drei Gruppen bezüglich Sulfonamid-Hemmbarkeit, Folinsäure-Bedürfnis und Aufhebung der Hemmung durch Folinsäure, wurde an einem großen Versuchsmaterial bestätigt und erweitert. Die Bakterien der Gruppe A, zu der z. B. *B. coli*, *B. typhi*, *B. paratyphi*, *B. diphtheriae*, *B. dysenteriae*, *B. fluorescens* gehören, sind nicht-Folinsäure-bedürftig, werden durch Sulfonamide gehemmt, die Hemmung ist durch Folinsäure nicht aufhebbar. Die Bakterien der Gruppe B sind ebenfalls nicht Folinsäure-bedürftig, werden durch Sulfonamide gehemmt, die Hemmung ist aber durch Folinsäure nicht-kompetitiv aufhebbar. Die Bakterien der Gruppe C benötigen Folinsäure zum Wachstum und sind durch Sulfonamide nicht hemmbar. Zu den Gruppen B und C gehören z. B. Staphylokokken und Milchsäurebakterien. Es gelang Bakterien der Gruppe B (Staphylokokken) durch Passagen (2–3) in Sulfathiazol- und Folinsäure-haltigem Medium Folinsäure-bedürftig zu machen. Dies wird durch eine Blockierung der Haftstellen der p-Aminobenzoesäure (p-Aminobenzoyl-l-Glutaminsäure) durch Sulfathiazol erklärt, wodurch die Eigensynthese der Folinsäure gestört wird. Nach 2–3 Passagen in Folinsäure-haltigem Medium haben die Bakterien die Fähigkeit zur Eigensynthese der Folinsäure wieder erlangt, was so gedeutet wird, daß allmählich die durch Sulfathiazol blockierten Haftstellen der p-Aminobenzoesäure wieder freigelegt werden (Verdünnungseffekt). Bei den künstlich Folinsäure-bedürftig gemachten Stämmen zeigt auch p-Aminobenzoesäure Wuchsstoffwirkung: Sie verdrängt sofort das Sulfathiazol, wodurch das Bakterium Folinsäure synthetisieren und somit wachsen kann.

Aussprache:

*Korte, Hamburg:* Wurden bei der Synthese mit Tribrompropionaldehyd und Tribromaceton Zwischenprodukte isoliert? *Vortr.:* Nein. *Schrader, Bonn:* Sind reine synthetische Nährlösungen verwendet worden? *Vortr.:* Die Lösungen wurden aus reinsten folinsäure-freien Substanzen hergestellt. Als Aminosäure-Quelle diente mit Pankreatin abgebautes Casein; durch Behandeln mit Aktivkohle wurde die Lösung nach der Verdauung folinsäurefrei gemacht. *Schrader:* Gibt es bereits Stämme, welche irreversibel Folinsäure notwendig haben? *Vortr.:* Die Prüfung der Folinsäure-Bedürftigkeit „natürlich-sulfonamidfester“ Stämme ist im Gange. *Soebing, Hamburg:* Verweist auf die Anpassungsfähigkeit der Staphylokokken an die verschiedensten Nährbodenbedingungen, weshalb ihm die Einteilung in folinsäure-bedürftige, -nichtbedürftige und solche Formen, die sich auf Pteridinaldehyd als Ausgangsprodukt einstellen können, problematisch erscheint. *Vortr.:* Alle Stämme wurden im gleichen Nährmedium geprüft. Die Ergebnisse waren stets reproduzierbar.

#### Freitag Nachmittag

**H. KREBS, Bonn:** Die Gitterstörungen des hexagonalen Selen.

Die drei metastabilen roten Modifikationen des Selen bestehen aus ringförmigen  $Se_8$ -Molekeln. Das amorphe schwarze Selen baut sich aus hochgliedrigen Ringsystemen auf. Die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Phase des hexagonalen, sogenannten metallischen Selen ist daher gehemmt, denn die Bauelemente des letzteren sind lange Kettenmolekeln.

Entsprechend beobachtet man auf Röntgendiagrammen von solchen bei 74° kristallin gewordenem Selen lediglich stark verbreiterte Interferenzen niedriger Ordnung auf stark geschwächtem Untergrund. Thermische Nachbehandlungen bringen eine starke Abnahme der Untergrundschwärzung mit sich sowie eine weitgehende Verringerung der Linienbreite, die durch örtliche Schwankungen der Gitterkonstanten a weniger von e hervorgerufen werden. Gleichzeitig wird röntgenographisch eine Erhöhung des Achsenverhältnisses c/a festgestellt, die durch eine Verkleinerung von a bedingt ist.

Werden die Selen-Proben bei erhöhter Temperatur selbst der röntgenographischen Charakterisierung unterzogen, so wird zunächst mit wachsender Erhitzungstemperatur und -dauer ein ständiges Schärferwerden der Linien beobachtet. Nach genügender Vorerhitzung sind dagegen die Linien oberhalb 130–140° immer scharf, während sie unterhalb dieser Grenze mehr oder weniger verbreitert sind.

Die experimentellen Befunde werden dahingehend gedeutet, daß bei der Kristallisation die aufgekrackten Selen-Ringe zunächst unter Parallel- und Aneinander-Lagerung kleinere Micellen aufbauen. Verdrehungen, Verdrehungen und falscher Drehungssinn der Selen-Ketten bedingen eine Aufweitung des Gitters senkrecht zur Kettenrichtung, also Vergrößerung von a. Der Abbau dieser Störungen ist schwierig, da er wesentlich nur durch fast atomweises Abbauen falsch liegender Ketten bzw. Kettenteile möglich erscheint. Hingegen führt die Anisotropie der thermischen Ausdehnung innerhalb des Materials zu starken thermischen Spannungszuständen, die für die reversiblen Linienverbreiterungen verantwortlich zu machen sind. Der micellare Aufbau des hexagonalen Selen läßt Zusammenhänge sichtbar werden mit den technisch wichtigen elektrischen Eigenschaften des Selen.

Aussprache:

*Reuter, Berlin:* Welche Deutung gibt es für die Alterungserscheinungen bei Trockengeleichten? Etwas Zusatz von  $SeO_2$  verringert die Alterung. *Vortr.:* Rekristallisationsvorgänge können die Leitfähigkeit des Selen herabsetzen. Der Einfluß von Verunreinigungen ist sehr komplex. Durch Zusatz von  $SO_2$  wird z. B. auch geschmolzener S stark verändert.

**MARIANNE BAUDLER, Göttingen:** Über die Existenz und Darstellung von Schwefelwasserstoffverbindungen größerer Kettenlänge.

Es wurde über neuere präparative Arbeiten von *F. Fehér* und Mitarbeitern berichtet\*).

Die schon lange bekannten Schwefelwasserstoffe der allgemeinen Formel  $H_2Sn$  sind bisher noch wenig untersucht, da die einzelnen Homologen

\* Vgl. auch diese Ztschr. 61, 334 [1949].

infolge ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften aus Gemischen schwer abzutrennen und durch chemische Analysen nicht eindeutig zu charakterisieren sind. Es wurden die zur Abtrennung von Wasserstoffpentasulfid  $H_2S_5$  und Wasserstoffhexasulfid  $H_2S_6$  aus dem rohen Wasserstoffpersulfid<sup>12)</sup> verwendeten Apparaturen besprochen, mit denen eine Anreicherung dieser Verbindungen bis auf 99% gelang<sup>13)</sup>. Die Identifizierung der reinen Substanzen geschah mit Hilfe ihrer charakteristischen Ramanspektren neben chemischen Schwefel-Bestimmungen.

Die Darstellung noch schwefel-reicherer Homologer ist nach dem von *Mills* und *Robinson*<sup>14)</sup> angegebenen Verfahren der Säurezerersetzung definierter Polysulfide möglich. Es wurden die günstigsten Umsetzungsbedingungen für die Reaktion zwischen Ammoniumpolysulfiden und Ameisensäure untersucht<sup>5)</sup>. Alle Reaktionspartner müssen sehr rein und absolut wasserfrei sein, wenn die Entstehung von Schwefelwasserstoff-Gemischen von der Art des rohen Wasserstoffpersulfids vermieden werden soll. Das Ammoniumpolysulfid wird zweckmäßig in Chloroform suspendiert mit der Säure in Reaktion gebracht, um es während der Umsetzung vor äußerer Zersetzung zu schützen und gleichzeitig an der Eintragungsstelle einen örtlichen Alkali-Überschuß weitgehend zu vermeiden. Die gebildete Schwefelwasserstoff-Chloroform-Lösung wird durch Ausschütteln mit frischer wasserfreier Ameisensäure vom Chloroform befreit. Die aus  $(NH_4)_2S_7$  und  $(NH_4)_2S_8$  dargestellten Präparate mit den analytischen Zusammensetzungen  $H_2S_7$  und  $H_2S_8$  erwiesen sich bei der ramanspektroskopischen Untersuchung als neue definierte Schwefelwasserstoff-Verbindungen.

Es wurden die Angaben der Literatur zur Darstellung von „öartigem“ Schwefel durch Zersetzung von wäßrigen Thiosulfat-Lösungen mit Salzsäure verbessert<sup>16)</sup>. Aus 500 cm<sup>3</sup> 14,4proz.  $Na_2S_2O_3$ -Lösung und 140 cm<sup>3</sup> 20-proz. Salzsäure konnten bei 40° etwa 10 g kräftig gelb gefärbtes, klar durchsichtiges, flüssiges Schwefelöl erhalten werden. Analysen ergaben einen Rückstandschwefelwert von 99,7% S bzw. einen Schwefelwasserstoff-Gehalt von 0,3%  $H_2S$ . Die Schwefelöle besitzen demnach die formelmäßige Zusammensetzung  $H_2S_{35.4}$ , wobei die genaue Zahl der Schwefelatome pro Molekel durch die Analysenfehler geringen Schwankungen unterworfen ist. Diese Schwefelöle sind keine Lösungen von Schwefel in niederen Schwefelwasserstoff-Verbindungen, wie durch Lösungsversuche in den bekannten reinen Schwefelwasserstoffen und im Rohöl bewiesen werden konnte. Es ist auch sehr unwahrscheinlich, daß sie umgekehrt Lösungen von Schwefelwasserstoff in Schwefel sind. Das bisher vorliegende experimentelle Material spricht am meisten dafür, daß die Schwefelöle Gemische sehr langkettiger Schwefelwasserstoff-Verbindungen sind, die möglicherweise noch etwas gelösten Schwefel enthalten.

Aussprache:

*M. Goehring, Heidelberg:* Ist einmal versucht worden, das Einfrieren der Gleichgewichte zwischen den einzelnen verschiedenen langen Ketten durch Zusatz von  $P_2O_5$  zu erreichen, wie es mit Erfolg bei den Polyschwefelhalogeniden durchgeführt worden ist? *Vortr.:* Nein. *Glemser, Aachen:* Wie sind die physiologischen Eigenschaften der höheren Verbindungen? *Vortr.:* Campherähnlich stechender Geruch, kein  $H_2S$ -Geruch. Bei den langkettigen Verbindungen infolge ihres niedrigen Dampfdruckes geringer Geruch.

**HARALD SCHÄFFER, Stuttgart:** Analyse und Reindarstellung von Niob-Präparaten.

Die nahe Verwandtschaft der Elemente Niob und Tantal macht sowohl beim analytischen Arbeiten als auch bei der präparativen Trennung bedeutende Schwierigkeiten. Erschwerend ist weiter, daß für die Abtrennung der regelmäßig auftretenden Begleitelemente Zinn und vor allem Titan noch immer einwandfreie Verfahren fehlen.

Zur Analyse verwenden wir folgende Arbeitsweise: Das Gemisch der Oxyde ( $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ) wird im Einschlußrohr bei ~280° mit  $CCl_4$  in die Chloride umgesetzt. Danach destilliert man im Vakuum zunächst bei 20° den  $CCl_4$ -Überschuß und das entstandene Phosgen und anschließend bei etwa 100° das  $TiCl_4$  und das  $SnCl_4$  ab. Hierauf sublimiert man die verbliebenen Pentachloride des Niobs und des Tantal bei 200°. Die Pentachloride werden gewogen und in die Oxyde verwandelt. Diese indirekte Analyse liefert die Gehalte an Niob und Tantal wegen der großen Unterschiede im Atomgewicht mit einer Genauigkeit von etwa 1/2%.

Die präparative Isolierung des Niobs kann sowohl mit Benutzung der Oxalsäurekomplexe als auch über die Chloride erfolgen. Chlorid-Methode: Die Tetrachloride des Ti und Sn unterscheiden sich von den Pentachloriden des Nb und Ta nicht nur durch ihre größere Flüchtigkeit, sondern auch durch ihre völlige Mischbarkeit mit  $CCl_4$ . Verwandelt man die Oxyde mit  $CCl_4$  im Einschlußrohr in die Chloride, so kristallisieren die Pentachloride des Nb und Ta weitgehend aus, während  $SnCl_4$  und  $TiCl_4$  vollständig gelöst bleiben. Durch Abgießen der Mutterlauge und Waschen mit  $CCl_4$  sind daher  $TiCl_4$  und  $SnCl_4$  weitgehend entfernbar.

Zur Chlorierung größerer Substanzmengen wurde eine besondere Quarz-apparatur verwendet. Der Umsatz erfolgte hier bei Atmosphärendruck.

Zur Abtrennung des Niobs vom Tantal benutzten wir die leichtere Reduzierbarkeit des Niobpentachlorids. Dieses läßt sich durch Nb,  $NbCl_3$  oder auch durch Al zu dem bisher unbekannten, braunen  $NbCl_4$  reduzieren. Das Existenzgebiet des  $NbCl_4$  wurde ermittelt. Hat man nun ein Gemisch von  $NbCl_5$  und  $TaCl_5$  und setzt soviel Al als Reduktionsmittel zu, daß ~80% des  $NbCl_5$  zu  $NbCl_4$  reduziert werden, so hat man nach dem Umsatz das schwerer flüchtige  $NbCl_4$  neben etwas  $NbCl_5$ , dem gesamten Ta als  $TaCl_5$  und  $AlCl_3$ . Nach Abtrennung der leichter flüchtigen Reaktionspartner hinterbleibt  $NbCl_4$ . Aus einem  $Nb_2O_5$ - $Ta_2O_5$ -Gemenge mit 40%  $Ta_2O_5$  konnte so in einem Arbeitsgang über das Niobtetrachlorid ein Oxyd mit mehr als 99%  $Nb_2O_5$  gewonnen werden.

<sup>12)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 237 [1947].

<sup>13)</sup> F. Fehér u. M. Baudler, Z. anorg. Chem. 258, 132 [1949].

<sup>14)</sup> H. Mills u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1928, 2326.

<sup>15)</sup> H. Klug, Dissert., Göttingen 1949.

<sup>16)</sup> H. J. Berthold, Diplomarbeit, Göttingen 1948.

Mit der weiteren Ausgestaltung dieser Methode sind wir zur Zeit beschäftigt.

Aussprache:

W. Fischer, Hannover: Ist das  $\text{NbCl}_5$  eindeutig identifiziert und sind Röntgenaufnahmen gemacht worden? Vortr.: Röntgenaufnahmen sind gemacht, aber bislang nur zur qualitativen Prüfung der Identität verwendet worden.  $\text{NbCl}_5$  ist in größeren Nadeln erhältlich und sublimierbar. Diese Verbindung ist ohne Zweifel eindeutig definiert.

G. DENK, Karlsruhe: Über die Bestimmung von Cadmium als Sulfid.

Die Bestimmung von Cadmium erfolgt im allgem. durch Fällen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Überführen des Sulfids in Sulfat. Das Sulfid selbst ist als Wägematerial nicht brauchbar, da es stets noch wechselnde Mengen des Cadmiumsalzes enthält, aus dem es gefällt wurde. Durch systematische Untersuchung der Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Cadmiumsalzen wurde gefunden, daß aus schwach überchlorsaurer Cadmiumperchlorat-Lösung praktisch reines  $\text{CdS}$  gefällt wird. Ebenso kann der aus Cadmiumsulfat-Lösung gefällte Niederschlag als Wägesubstanz dienen, wenn man nach der Filtration auf dem Tiegel eine Lösung von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{KCN}$  und einigen Tropfen  $\text{Na}_2\text{S}$  ca. 15 min auf ihn einwirken läßt. Das  $\text{CdSO}_4$ , welches sich im  $\text{CdS}$ -Niederschlag befindet, wird dabei durch  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{KCN}$  herausgelöst und durch das  $\text{Na}_2\text{S}$  wieder als Sulfid gefällt. Nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  kann der Tiegel ausgewogen werden.

Aussprache:

Remy, Hamburg: Perchlorate, die überhaupt noch viel allgemeiner verwendet werden sollten, bieten den Vorteil, daß Störungen vermieden werden, welche bei Sulfaten, Chloriden und ausnahmsweise bei Nitraten durch Komplexbildung auftreten.

B. REUTER, Berlin: Über die Oxydation des Thallium(I)-sulfids.

Nach Diskussion der bisherigen Vorstellungen über die Oxydation des  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  und den Leitungsmechanismus des „Thalofids“ werden eigene, gemeinsam mit H. Knoll durchgeführte Untersuchungen über den Oxydationsverlauf des  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  an der Luft bei Zimmertemperatur beschrieben. Danach entstehen als primäre Oxydationsprodukte  $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ; letzteres wird in einer Sekundärreaktion zu  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  weiteroxydiert. Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden chemisch und röntgenographisch identifiziert. Der quantitative Verlauf der Oxydation  $2 \text{Ti}_2\text{S}_3 + 2 \text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3$  gehorcht offenbar den Gleichungen: und  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_5$ , insgesamt also  $2 \text{Ti}_2\text{S}_3 + 3 \text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_5$ .

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Untersuchungen von Fentress und Selwood<sup>17</sup>), die bei der Oxydation von  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  bei Zimmertemperatur die Bildung von  $\alpha$ -Thallium(I)-sulfoxylat,  $\text{Ti}_2\text{SO}_2$ , beobachtet haben wollen. Röntgenographisch kann indessen eindeutig nachgewiesen werden, daß das Oxydationsprodukt von Fentress und Selwood neben zwei schwachen Interferenzen des  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  auch nur die Linien des  $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  aufweist, offenbar also mit dem von Reuter und Knoll erhaltenen Produkt identisch ist, jedoch noch nicht ganz zu Ende reagiert hat. Auch die chemischen Eigenschaften des „ $\alpha$ - $\text{Ti}_2\text{SO}_2$ “ stehen hiermit in Einklang. In dem von Fentress und Selwood durch Erhitzen des „ $\alpha$ - $\text{Ti}_2\text{SO}_2$ “ auf  $250^\circ$  im Vakuum erhaltenen „ $\beta$ - $\text{Ti}_2\text{SO}_2$ “ lassen sich röntgenographisch nur die Linien des  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nachweisen. Vermutlich entsteht das  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  durch eine Reaktion im festen Zustand zwischen  $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

Die bisherigen Versuche weisen darauf hin, daß für die lichtelektrischen Eigenschaften des Thalofids weder Sauerstoff-Störstellen im  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  (zu hoher Oxydationsgrad) noch die Oxydationsendprodukte (völlig lichtunempfindlich und nichtleitend) verantwortlich sein können. Vielmehr ist die Photoleitung offenbar an ein bisher noch nicht näher zu bezeichnendes Zwischenprodukt oder möglicherweise auch an einen gar nicht durch eine bestimmte chemische Verbindung zu charakterisierenden Zwischenzustand gebunden. Auffallend ist, daß sowohl bei der Oxydation bei Zimmertemperatur als auch bei höheren Temperaturen ein lichtempfindlicher Zwischenzustand auftritt, obwohl der Oxydationsverlauf offenbar in beiden Fällen verschieden ist, da unterschiedliche Endprodukte entstehen.

Aussprache:

H. Remy, Hamburg: Nachdem der Vortr. nachgewiesen hat, daß das angebliche Thalliumsulfosylat unter den Bedingungen, unter denen es nach der Literatur auftreten soll, nicht gebildet wird, erhebt sich die Frage, ob es echte Sulfoxylate, d. h. Verbindungen der Säure  $\text{S}(\text{OH})_2$ , überhaupt gibt. Der Rongalit leitet sich ja nicht von dieser Säure, sondern von der mit ihr isomeren bzw. tautomeren Säure  $\text{HSO}(\text{OH})$  ab. Als einziges Beispiel bleibt das angebliche Kobaltsulfosylat. Es wäre von Interesse, zu prüfen, ob es sich bei dieser Verbindung tatsächlich um ein Salz der Säure  $\text{S}(\text{OH})_2$  handelt.

E. THILO, Berlin: Über Dithiodiphosphorsäure, ein Oxydationsprodukt der Monothiophosphorsäure.

In stark sauren Lösungen werden Monothiophosphate durch Jod zur Dithiodiphosphorsäure oxydiert, von der ein saures, den Tetrathionaten analoges Kaliumsalz  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ (-) \text{O}-\text{P}-\text{S}-\text{S}-\text{P}-\text{O}(-) \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right] \text{K}_2$  und ein basisches Mangansalz isoliert werden. Die freie Säure ist nur in Lösungen beständig. Alkalische oder schwach saure Lösungen der Dithiodiphosphorsäure sind unbeständig und werden leicht hydrolysiert<sup>18</sup>).

R. HAUL, Hamburg: Messung der Beweglichkeit adsorbierter Molekeln.

Es wurde eine kleine, sehr empfindliche, gleicharmige Waage konstruiert, die sich in einem Glaskolben befindet, welcher evakuiert und auf tiefe Temperaturen gebracht werden kann. Arretierung der Waage und Verschiebung der Gewichtsscheitel erfolgen von außen. Der Waagebalken ist auf beiden Seiten in Form von Metallhülsen ausgebildet, in denen sich achsial zylindrische Formlinge einerseits aus Silicagel oder Adsorptionskohle, andererseits zum Gewichtsausgleich aus Bernstein befinden. Bei

<sup>17</sup> J. Amer. Chem. Soc. 70, 711 [1948].

<sup>18</sup> Wegen Einzelheiten vgl. die Arbeit von E. Thilo u. E. Schöne (Z. anorg. allg. Chem. im Druck).

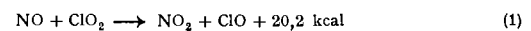
tiefer Temperatur wird nun auf die Stirnfläche des Silicagels oder der Kohle eine geringe Menge der zu untersuchenden Substanz als Flüssigkeit aufgebracht. Das Fortschreiten der Diffusion in den porösen Adsorbentien kann unmittelbar aus der zeitlichen Gewichtsänderung entnommen werden. Untersucht wurden u. a. Heptan, Toluol, Methanol, bei Temperaturen von  $-30^\circ$  bis  $-90^\circ$ . Die Diffusionskoeffizienten liegen in der Größenordnung derjenigen in Flüssigkeiten; die Aktivierungsenergien für die Oberflächenbeweglichkeit sind erheblich und betragen 60–90% der Adsorptionswärme. Dieses Verhalten wird theoretisch diskutiert.

Aussprache:

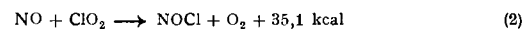
Suhrmann, Braunschweig: Da die Entgasung des Adsorbens bei der geschilderten Apparatur nicht allzu weit getrieben werden kann, ist anzunehmen, daß sich auf der Oberfläche des Adsorbens noch zahlreiche Fremdmolekeln befinden, so daß die adsorbierten organischen Molekeln nicht unmittelbar auf der Oberfläche saßen. Die ermittelte Aktivierungsenergie der Beweglichkeit der organischen Molekeln auf dem Adsorbens ist daher verhältnismäßig wenig definiert. — Ich möchte folgende Durchführung derartiger Experimente vorschlagen: In einem Vakuumgefäß ist eine elektrisch ausheizbare Metallfolie untergebracht, an der auf der Vorderseite lichtelektrische Elektronen ausgelöst werden können, die zu einer Anode gelangen. Dicht über der Rückseite der Folie befindet sich ein Glasröhrchen, aus dem die zu adsorbierenden Molekeln auf die Folienoberfläche übertreten können. Die auf der Rückseite adsorbierten Molekeln müssen nun auf der Folienoberfläche bis zur Vorderseite wandern. Ihre Ankunft wird durch die Änderung des Photostromes festgestellt. Um zu verhindern, daß Molekeln durch Reflexion auf die Vorderseite gelangen, wird z. B. das ganze Gefäß eingekühlt. Vortr.: Die Apparatur wurde vor jedem Versuch 1 bis 2 Tage bei  $+80^\circ$  bis zum Erreichen von Klebevakuüm entgast und anschließend wieder mit Wasserstoff gefüllt. Die verhältnismäßig großen organischen Molekeln dürften so stark adsorbiert werden, daß sie unmittelbar auf der Oberfläche sitzen und etwa noch vorhandene Gasmolekeln verdrängen. Von dem vorangegangenen Versuch haften gebliebene organische Molekeln würden lediglich die Belegungsdichte der Oberfläche geringfügig ändern. Es war nicht beabsichtigt die Oberflächendiffusion an glatten Oberflächen, z. B. Metallflächen zu untersuchen, sondern gerade die Beweglichkeit in den praktisch wichtigen porösen Adsorbentien. Natürlich kann man sich noch viele, mehr oder weniger indirekte Methoden ausdenken, z. B. unter Verwendung radioaktiver Indikatoren. Gerade die Einfachheit und Unmittelbarkeit der Wägemethode erschien uns jedoch als wesentlicher Vorteil.

H. MARTIN, Kiel: Über eine unerwartete Gasreaktion des Chlordioxyds. Bildung von  $\text{NOCl}$  aus  $\text{ClO}_2$  und  $\text{NO}^{19}$ .

Bei dem Versuch, Stickstoffoxyd als kettenabbrechendes Zusatzgas bei der Photodissoziation des Chlordioxyds anzuwenden, wurde festgestellt, daß  $\text{NO}$  und  $\text{ClO}_2$  bei  $0^\circ$  spontan unter Bildung eines Gases, welches  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{HgCl}_2$  und Jod verwandelt, reagieren. Quantitative Analyse des Reaktionsgemisches durch Lichtabsorptionsmessungen ergab, daß die Hauptreaktionsprodukte nicht  $\text{NO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  sind, sondern Nitrosylechlorid: In einem Gemisch von der Anfangszusammensetzung 26 Torr  $\text{NO}$  und 280 Torr  $\text{ClO}_2$  (Rest gegen Atmosphärendruck  $\text{N}_2$  als Trägergas) wurden nach 1 min Reaktionszeit bei  $0^\circ$  60% des  $\text{NO}$  als  $\text{NOCl}$ , 19,3% als  $\text{NO}_2$  ( $+\text{N}_2\text{O}_4$ ) wiedergefunden. Da der Primärvorgang



nebst möglichen Folgereaktionen günstigstenfalls nur 33%  $\text{NOCl}$  liefern kann, wird gefolgert, daß unter den Versuchsbedingungen

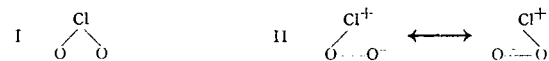


die Hauptreaktion ist und ein Teil des  $\text{NO}$  in bekannter Reaktion

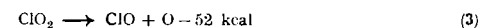


durch  $\text{O}_2$  oxydiert wird.

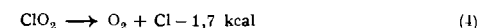
Offenbar ist die Aktivierungsenergie der Reaktion (2) gering. Das ist überraschend, da (2) im Gegensatz zu (1) bei Zugrundelegung des üblichen Molekelmodells (1) die Lösung und Neuknüpfung von je 2 Bindungen (statt je einer) im Elementarakt fordert. (2) wird besser verständlich, wenn man annimmt, daß unter den mesomeren Grenzformen des  $\text{ClO}_2$  auch solche wie etwa II mit einer gewissen Wechselwirkung zwischen den O-Atomen vorkommen.



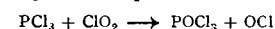
Möglicherweise ist der im Gegensatz zu



nur ganz schwach endotherme<sup>20</sup>) Vorgang



heteroelektronisch und durch Übergangsverbote gehemmt. Dann ist Reaktionsweise (2) vielleicht ein durch den Paramagnetismus des  $\text{NO}$  begünstigter Ausnahmefall. Mit  $\text{PCl}_3$ -Dampf reagiert  $\text{ClO}_2$  ebenfalls spontan (unter Emission von Chemilumineszenzlicht), wobei jedoch überwiegend Phosphoroxychlorid (neben wenig  $\text{PCl}_5$ ) gebildet wird, was auf einen zur Reaktionsweise (1) analogen Primärprozeß



hindeutet.

Auf Grund der Versuche wird vermutet, daß (4) als Primärvorgang bei der Thermodissoziation des  $\text{ClO}_2$  zumindest unter bestimmten Versuchsbedingungen u. U. neben (3) eine Rolle spielt.

Aussprache:

K. Vetter, Berlin: Warum läuft die Reaktion nicht über die O-Atome, die nach  $\text{NO} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ClO}$ ;  $\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NOCl} + \text{O}$  gebildet werden, in einer Kettenreaktion nach  $\text{O} + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}$ ;  $\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NOCl} + \text{O}$ . Vortr.: Die Reaktion  $\text{NO} + \text{ClO} \rightarrow \text{NOCl} + \text{O}$  ist stark endotherm (mit 30 kcal, falls die Dissoziationsenergie von  $\text{ClO}$  67 kcal beträgt).

<sup>19</sup> Nach Versuchen gemeinsam mit K. Korthum.

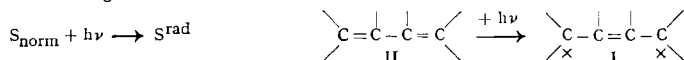
<sup>20</sup> C. F. Goodeve u. A. E. L. Marsh, J. chem. Soc. [London] 1939, 1332

Es gibt zahlreiche widersprechende Vorstellungen über den Primärakt der Photosynthese in den Pflanzen. Ähnliches gilt für durch fluoreszierende Farbstoffe photosensibilisierte Reaktionen zwischen  $O_2$  und Akzeptoren A. Die photosensibilisierenden Wirkungen des Chlorophyll hierbei und bei der Assimilation der Kohlensäure werden dadurch in Zusammenhang gebracht, daß Chlorophyll als der Sensibilisator der Photobiosynthese des Askaridols in *Chenopodium anthelminticum* anzusehen ist und nach einem trivialen photochemischen Postulat bei gleichen Molekeln dem gleichen Absorptionsakt ein gleicher photochemischer Primärakt entsprechen muß.

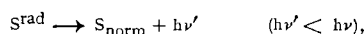
Sensibilisierte und unsensibilisierte Reaktionen zwischen A und  $O_2$  erwiesen sich prinzipiell verschieden. Photochemische Abspaltung von H-Atomen aus Chlorophyll, Eosin u. a. und damit ein über das Radikal  $O_2H$  zu formulierender Chemismus wurden experimentell ausgeschlossen. Außer Chlorophyll können auch andere fluoreszierende Farbstoffe wie Eosin die Zusammenlagerung von  $\alpha$ -Terpinen und  $O_2$  zu Askaridol photosensibilisieren. Sie eignen sich jedoch nicht als Sensibilisatoren für die Autoxydation des Toluols, die durch Anthrachinon photosensibilisiert werden kann; dieses ist wiederum für die Askaridol-Synthese u. s. w. ungeeignet.

Es wurde folgendes Prinzip gefunden: Die Sensibilisatoren Snorm gehen durch Absorption je eines Lichtquants  $h\nu$  unter Aufspaltung eines  $\pi$ -Elektronenpaares in kurzlebige energiereichere Isomere Srad über, die als phototrop-isomere Diradikale bezeichnet werden. Diese sind die reagierenden Zwischenstoffe zahlreicher photochemischer Reaktionen und besitzen typische Radikaleigenschaften als Elektron-Donatoren (z. B. Affinität gegen  $O_2$ ) oder als Elektron-Akzeptoren (z. B. wirken dehydrierend unter Aufnahme von H-Atomen), von denen die eine oder andere Eigenschaft je nach der Konstitution stärker oder schwächer ausgeprägt sein kann. So besitzt Srad aus Eosin hohe Affinität gegen  $O_2$ , vermag jedoch in Abwesenheit von  $O_2$  unter Übergang in Leuko-eosin schwach zu dehydrieren (Dehydrierung erfolgt an anderer Stelle von A als die Anlagerung von  $O_2$ !), während Srad aus Anthrachinon keine Affinität gegen  $O_2$  aufweist, dafür aber stark dehydrierend wirkt. Daher beruht die photosensibilisierende Wirkung des Anthrachinons bei der Autoxydation des Toluols auf der Erzeugung von Benzyl-Radikalen, die am Anfang einer Radikalkettenreaktion stehen.

Die Leistung des Chlorophylls, Eosins usw. bei der Askaridol-Synthese beruht ebenfalls nicht auf einer reinen Übertragung von Anregungsenergie auf einen der Reaktionsteilnehmer, sondern erfolgt durch eine chemische Reaktion von Srad, das  $O_2$  lose anlagert und auf A unter Rückbildung von Snorm und damit verbundener Energieabgabe überträgt. Die Bildung von  $AO_2$  auf diesem Wege kann daher gegenüber einer gedachten Dunkelreaktion zwischen A und  $O_2$  etwa um den Betrag der photochemisch nutzbaren Anregungsenergie endotherm sein. Die Quantenausbeute der Reaktion liegt im günstigsten Falle bei 1. Srad steht zu Snorm im Verhältnis einer echten Elektronenisomerie, d. h. die Formel des phototrop-isomeren Diradikals (z. B. I) gehört nicht zur Mesomerie der unangeregten Molekel (z. B. II). Bei Eosin, Anthrachinon u. a. werden phototrop-isomere 1,6-Diradikale gebildet.



In  $10^{-6}$ m Eosin-Lösung kann Srad ohne Verlust seiner charakteristischen chemischen Eigenschaften eine Reihe von Lösungsmittelmolekeln passieren, bis es zur Vereinigung mit  $O_2$  kommt; d. h. daß es den Betrag an Anregungsenergie, durch den es sich von Snorm unterscheidet, nicht beliebig als Wärme abgeben kann. Daher ist damit zu rechnen, daß der bei der Rückisomerisierung von Srad freiwerdende Energiebetrag als Quantenenergie entsprechend



d. h. als Phosphoreszenz erscheint, weshalb man diese Phosphoreszenz als eine die Isomerisierung begleitende Chemilumineszenz ansehen könnte.

Vortr. erwartet für das photoreaktive 2,5-Dimethylfuran eine Photolumineszenz im U. V., was noch nicht geprüft werden konnte. Jedoch wurden durch rein aliphatische Substitution in der 3,4-Stellung des 2,5-Dimethylfurans (z. B. zum 1,3,5,6-Tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydro-isobenzofuran) farblose Substanzen mit intensiv blauvioletter Photolumineszenz erhalten. Dies spricht für den geschilderten Zusammenhang zwischen Photolumineszenz und Photoreaktivität.

Als physikalischer Beweis für die chemisch begründete Diradikalformulierung ist der 1945 von Lewis und Calvin an intensiv belichtetem Fluoreszein in erstarrter Borsäure beobachtete Paramagnetismus anzusehen.

Alle Experimente, insbesondere die Möglichkeit, unbehandelte Spinatblätter als Photosensibilisator der Askaridol-Synthese zu verwenden, vereinigt Vortr. zum Beweise, daß der photochemische Primärakt der Photosynthese wie bei der Askaridol-Synthese auf der Bildung eines phototrop-isomeren Diradikals beruht. Dieses besitzt eine ausgesprochene chemische Affinität gegenüber  $O_2$ , die jedoch ebenso wie bei den anderen untersuchten Photosensibilisatoren nicht zu einer stabilen Anlagerung führen kann. Srad aus Chlorophyll greift in einer Dunkelreaktion unter Rückbildung von Snorm in den Assimilationsvorgang ein.

Aussprache:

U. F. Franck, Göttingen: Verweist darauf, daß nach den Arbeiten von Kautsky mit Sicherheit der Akzeptor bei den Primärprozessen der Assimilation nicht unmittelbar molekularer Sauerstoff sein kann. Vortr.: Aus meinen Versuchen geht nur hervor, daß das im Primärakt aus Chlorophyll gebildete phototrop-isomere Diradikal eine chemische Affinität gegen  $O_2$  besitzt, nicht aber ob es unter den Bedingungen der Assimilation mit  $O_2$  reagiert. Womit es sich hier umsetzt, muß erst geklärt werden; ich hoffe dabei auf weitere Untersuchungen von Kautsky.

<sup>21)</sup> Vgl. auch diese Ztschr. 60, 244, [1948].

Das Wesen der thixotropen Versteifung wurde bisher von zwei verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert. Einerseits wird eine Orientierung der Teilchen in gleichem mittleren Abstände auf Grund besonderer bestehender Potentialverhältnisse angenommen (Freundlich, W. von Engelhardt<sup>23)</sup>; andererseits soll der Gelzustand durch eine Gerüstbildung nach Art eines Kartenhauses bewirkt werden (W. Kuhn, U. Hofmann u. a.<sup>24)</sup>).

Der Versteifungsvorgang thixotroper Bentonitsuspensionen wurde von Braune und Richter<sup>25)</sup> durch Bestimmung des Abfließwertes nach verschiedenen Ruhezeiten verfolgt. Auch wir benutzten diese Methode. Wir verwendeten Graphitsuspensionen, weil der Graphit keine störenden Solvations- und Quellungs effekte erwarten ließ. Auch wir fanden, daß der Versteifungsvorgang eine Reaktion erster Ordnung ist. Die Endfestigkeit der Suspensionen ist eine Funktion der Konzentration von der Form  $A_{\infty} = Bc^n + D$ ; wobei  $A_{\infty}$  die Endfestigkeit,  $c$  die Konzentration,  $B$ ,  $D$  und  $n$  Konstanten bedeuten. Der Exponent  $n$  variiert mit der Korngrößenverteilung. Der parallele Verlauf von Anlaßwert und elektrischer Leitfähigkeit erstarrender Graphitsuspensionen mit der Zeit läßt das Bestehen einer Kartenhausstruktur als sehr wahrscheinlich erscheinen. Auch der Anstieg der Endfestigkeit des Gels mit dem Feinheitgrad der suspendierten Partikel befindet sich damit in Übereinstimmung.

Außerdem wurden die Gelbildungen an Graphitsuspensionen gleicher Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Endfestigkeiten der Gele variieren mit dem Suspensionsmittel in einer Weise, die von der von H. G. Winkler<sup>26)</sup> gefundenen Reihenfolge abweicht. Diese Differenz ist auf die unvollkommene Methodik Winklers, der nur einen Punkt der Festigkeit-eitfunktion mißt, zurückzuführen. Bemerkenswert ist die hohe Festigkeit des Gelzustandes von wäßrigen Graphitsuspensionen im Vergleich zu denen in organischen Suspensionsmitteln.

U. F. Franck, Göttingen: Über die Aktivierungsausbreitung auf passiven Eisendraht in Schwefelsäure.

Im Ostwald-Lillieschen Modell der Nervenleitung entspricht der Erregungsfortpflanzung eine sich analog verhaltende Ausbreitung des Aktivzustandes längs eines passiven Eisendrahtes, der sich in Salpetersäure hinreichend hoher Konzentration befindet. Für das Zustandekommen der praktisch dekrementlos verlaufenden Aktivierungsausbreitung werden bekanntlich Lokalströme verantwortlich gemacht, die zwischen den aktivierten und noch passiven Stellen der Eisenoberfläche fließen. Diese Vorstellung hat am Nerven ihr Gegenstück in der „Strömchentheorie“, die vor 60 Jahren von L. Hermann entwickelt worden ist. Die Salpetersäure spielt im Ostwald-Lillieschen Modell eine 3fache Rolle: 1. wirkt sie als oxydierendes Agens, das die Passivierung des Eisens herbeiführt und aufrecht erhält; 2. betätigt sie sich als elektrolytischer Leiter, der bestimmend ist für die Stärke der Lokalströme und 3. bildet sich aus ihr während der Aktivierung salpetrige Säure, die ihrerseits, wie wir aus den Arbeiten von K. F. Bonhoeffer und Mitarbeitern wissen, entscheidend in den Reaktionsmechanismus des Modells eingreift. Diese verschiedenartigen Funktionen, die die Salpetersäure hier gleichzeitig ausübt und die notwendigerweise immer miteinander verknüpft bleiben müssen, sind die Ursache dafür, daß bis heute der reaktionskinetische Mechanismus des Ostwald-Lillieschen Modells noch nicht völlig geklärt worden ist. Um einfachere reaktionskinetische Verhältnisse zu erhalten, wurde daher die Salpetersäure durch die einfacher sich verhaltende Schwefelsäure ersetzt. Da diese das Eisen nicht zu passivieren vermag, wurde gleichzeitig eine entsprechende anodische Polarisation angewandt. Es zeigte sich, daß eine solche Kombination von anodisch polarisiertem Eisen in Schwefelsäure sich hinsichtlich der kathodischen Aktivierbarkeit und der Aktivierungsleitung prinzipiell analog verhält wie das System Eisen in Salpetersäure. Es ergeben sich jedoch wesentliche Vorteile, die darin bestehen, daß der Elektrolyt jetzt nur noch die Rolle des elektrolytischen Leiters spielt und daß die passivierende Komponente nun eine elektrische Größe ist, die in Form der anodischen Stromdichte beliebig in weiten Grenzen variiert werden kann, ohne daß dadurch die anderen Eigenschaften des Systems beeinflußt werden. Dieser Umstand gestattet, die verschiedenen Faktoren, die die Aktivierungsausbreitung bestimmen, für sich zu untersuchen. Auf diese Weise wurden Ausbreitungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte (sie bestimmt die Aktivierbarkeit des Eisens) und von der Elektrolytleitfähigkeit (sie bestimmt die Stärke der Lokalströme) gemessen. U. a. ergab sich eine einfache Beziehung zwischen der Elektrolytleitfähigkeit und der anodischen Stromdichte für die Fälle gleicher Ausbreitungsgeschwindigkeit. Es verhalten sich dann die anodischen Stromdichten wie die zugehörigen Leitfähigkeiten. In analoger Weise wie die anodische Stromdichte beeinflussen Zusätze aktivierender und passivierender Substanzen die Ausbreitungsgeschwindigkeit. So wird diese durch aktivierende Chlor-Ionen erhöht und durch Eisen(III)-Ionen erniedrigt.

Aussprache:

H. Frack: Fragt nach dem instabilen Mechanismus bei der Aktivierung. Vortr.: Das instabile Verhalten des passiven Eisens gegenüber hinreichend starken kathodischen Reizen ist eine wesentliche Voraussetzung für das Zustandekommen der Aktivierungsausbreitung. In der Begrenzungszone zwischen aktiver und passiver Eisenoberfläche durchläuft das hier untersuchte System einen labilen Zustand, der sich dort in einem spontan einsetzenden Potentialabfall äußert. Die zwischen aktivem und passivem Bereich fließenden Lokalströme aktivieren fortschreitend das jeweilig angrenzende Passivgebiet, indem sie dessen Potential nicht bis auf das endgültige Aktivpotential, sondern nur auf einen bestimmten Schwellenwert senken, wo der eigentliche Potentialsprung der Aktivierung selbsttätig einsetzt.

<sup>22)</sup> Ausführlich demnächst in Kolloid-Z.

<sup>23)</sup> Kolloid-Z. 102, 217 [1943].

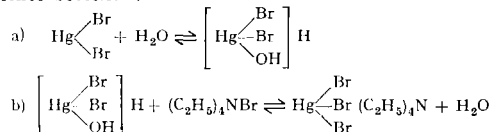
<sup>24)</sup> Vgl. dazu U. Hofmann, diese Ztschr. 55, 288 [1942].

<sup>25)</sup> Kolloid-Z. im Erscheinen.

<sup>26)</sup> Kolloidchem. Bh. 48, 341 [1938].

K. CRUSE, Aachen: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen als Ursache des Versagens von Elektroden 2. Art.

Die EMK von Ketten aus Elektroden 2. Art zeigen in nichtwässrigen Lösungsmitteln Meßwerte, die erst nach mehreren Tagen konstant werden, die aber nicht mit den Werten übereinstimmen, welche sich thermodynamisch berechnen lassen. Die Abweichungen lassen sich aus Solvatations- und Komplexbildungsvorgängen qualitativ erklären. Letztere werden an der Kette Ag/AgBr-HgBr/Br mit  $(C_2H_5)_4NBr$  als Zusatzelektrolyt in Acetonitril näher untersucht. Der steile Abfall der EMK dieser Kette geht mit der Auflösung des HgBr parallel. Aus der Lösung fällt bei Verdünnen mit  $H_2O$  die Verbindung  $HgBr_2 \cdot (C_2H_5)_4NBr$  aus. Qualitative und quantitative analytische Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, daß folgende Gleichgewichte bestehen:



und in nichtwässrigen Lösungen die Komplexbildung vor allem auch dadurch begünstigt wird, daß die Disproportionierung  $2 HgBr \rightarrow HgBr_2 + Hg$  eine ausreichende  $Hg(II)$ -bromid-Konzentration zur Verfügung stellt und die Komplexbildung somit im Verlauf einer gewissen Zeit vollständig ablaufen kann.

Die Komplexverbindungen sind alkaliunbeständig, ihr Aufbau hängt von dem  $pH$  der Lösung ab, wie „Abbaukurven“ zeigen, die leicht durch Bestimmung des Halogenion-Gehalts von mit Basen verschiedener Stärken zersetztem  $[HgHal_2]$  zu erhalten sind. Bei Säurezugabe gelingt es auch, ein bis drei Halogene des Komplexes durch andere Säurereste zu ersetzen.

Mit Hilfe eines  $[HgCl_2OH]^-$  gelingt es im Einklang mit den Reaktionen und Eigenschaften eine einfache Formulierung der Bildung der Quecksilberpräzipitate, der Eigenschaften der Salze der Millonschen Base und dieser selbst, sowie z. B. der Bildung des chlorquecksilber-sulfonsauren Ammoniums wiederzugeben. Es darf angenommen werden, daß das Versagen anderer Elektroden 2. Art — wie z. B. Pb-, Cu-, Zn- und Cd-Elektroden — auf die Bildung völlig analoger Verbindungen zurückgeführt werden muß.

Röntgendiagramme haben den analogen Aufbau der Verbindungen  $[HgBr_2] (C_2H_5)_4N$  und  $[HgJ_2] (C_2H_5)_4N$  und  $[HgJ_2OH] (C_2H_5)_4N$  ergeben. Aussprache:

Saure, Bonn: Kann bei den Salzen der Millonschen Base ein kationischer Ammonium-Komplex vorliegen? Ist ein  $[HgX_3]^+ K^+$ -Komplex mit großem Kation, z. B.  $[NR_4]^+$  wasserdampflich? Die Bildung eines kationischen Ammoniumkomplexes ist nach unseren Versuchen unwahrscheinlich. Die Wasserdampflichkeit der  $NR_4^+$ -Verbindungen haben wir nicht untersucht. Krebs, Bonn: Die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme von  $[HgJ_2]^-$  und  $[HgJ_2OH]^-$ -Verbindungen dürfte dadurch zu deuten sein, daß im Gitter die Lage der OH-Gruppe des sicherlich planar Komplexes statistisch über die drei möglichen Positionen verteilt ist.

M. v. STACKELBERG und H. STRÖHLOW, Bonn: Zur Theorie der polarographischen Stromstärke.

Von Ilkovič ist 1934 eine Gleichung (1) für die Diffusionsstromstärke abgeleitet worden:  $i = 607 \cdot nC \cdot D^{1/2} \cdot K$  mit  $K$  („Kapillarenkonst.“)  $= m^2/3$ .  $t^{1/2} = g^{2/3} \cdot t^{-1/2}$  ( $t$  = Tropfzeit,  $g$  = Gewicht eines Tropfens, etwa proportional Kapillardurchmesser). Jedoch wird insbesondere bei sehr kleinen und großen Tropfzeiten die beobachtete Stromstärke erheblich größer als die nach (1) berechnete. Dies beruht auf den Idealisierungen, die der Ableitung der Gl. (1) zu Grunde liegen.

Die Dicke der Diffusionsschicht wird als sehr klein gegenüber dem Tropfenradius angesehen. Dies trifft um so weniger zu, je größer  $t$  ist. Es läuft

darauf hinaus, daß die Krümmung der Tropfenoberfläche zu berücksichtigen ist und ergibt, daß Gl. (1) mit dem Faktor  $(1 + 17 \cdot D^{1/2} Y)$  mit  $Y = m^{-1/3}$ .  $t^{1/2} = g^{-1/3} \cdot t^{1/2}$  zu multiplizieren ist, wodurch sich auch bei üblichen polarographischen Bedingungen eine gegenüber (1) um etwa 5% erhöhte Stromstärke ergibt. Erst die erweiterte Gleichung ergibt die Möglichkeit polarographisch richtige Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) zu bestimmen. — Beschießt man die Tropfelektrode mit Amalgam, so lautet der Korrekturfaktor für die anodische Stromstärke  $(1 - 28 \cdot D^{1/2} Y)$ .

Bei schnell tropfenden Kapillaren verursacht das aus der Kapillare austretende Quecksilber eine Strömung der Tropfengrenzfläche vom Scheitel zum Halse, wobei diese Strömung auch die Elektrolytlösung erfaßt und erhöht. Dieser „Spüleffekt“ beginnt ziemlich plötzlich bei einer „kritischen Tropfzeit“ merklich zu werden. Durch oberflächenaktive Stoffe (Gelatine) wird der Spüleffekt geschwächt, weil der adsorbierte Stoff zum Tropfenhals transportiert wird. Umgekehrt begünstigt hohe Leitsalzkonzentration den Spüleffekt, wodurch sich eine Erklärung für die von Kolthoff als „Wasserwelle“ bezeichnete Erscheinung ergibt.

Die theoretischen Ableitungen werden durch experimentelle Bestimmungen von  $i$  mit Kapillaren verschiedener Weite und Tropfgeschwindigkeit mit  $Tl^{+}$ ,  $Cd^{2+}$  und mit Cd-Amalgam bestätigt.

Auch das Halbstufenpotential erweist sich als abhängig von den Kapillareigenschaften  $g$  und  $t$ , und zwar im üblichen Bereich um einige Millivolt.

R. RIEMSCHEIDER, Berlin: Der  $o,m'$ -DDT-Wirkstoff<sup>27,28</sup>.

Zur Zeit sind vier isomere  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[ $\alpha$ -chlor-phenyl]-äthane bekannt ( $p,p'$ -,  $m,p'$ -,  $o,p'$ - und  $o,o'$ -DDT). Ein fünftes Isomeres, das  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[2-chlor-phenyl]- $\alpha$ -[3-chlor-phenyl]-äthan ( $o,m'$ -DDT), läßt sich aus dem Produkt der Umsetzung von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[3-chlor-phenyl]-äthanol und Chlorbenzol in konz. Schwefelsäure gewinnen, da es bei dieser Kondensation neben  $m,p'$ -DDT praktisch als einziges Isomeres anfällt. Die Trennung der kleinen Menge  $o,m'$ -DDT vom  $m,p'$ -Isomeren erfolgt mit Hilfe der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd, nachdem zur Anreicherung von  $o,m'$ -DDT das Isomerenmischgemisch im Vakuum zerlegt und die bei 0,1 mm zwischen 175 und 189° (Badtemperatur) übergegangene Fraktion einer zweimaligen Behandlung mit 0,2n-alkoholischer Natronlauge (12 min) und sofort anschließender Chromsäure-Eisessig-Oxydation unterworfen worden war<sup>29</sup>). Die Konstitution des  $o,m'$ -DDT wurde durch Abbau zu  $o,m'$ -Dichlorbenzophenon sowie  $o,m'$ -Dichlor-diphenyl-essigsäure sichergestellt<sup>30</sup>). — Die insektizide Wirksamkeit des neuen DDT-Isomeren ist gering. Die unter Verwendung von *Musca domestica* als Versuchstier im Glockentest<sup>31</sup>) für die fünf Isomeren ermittelten relativen Giftwerte lauten:  $p,p'$ -DDT: 16–20;  $m,p'$ -DDT: 16–24;  $o,p'$ -DDT: 800–1200;  $o,m'$ -DDT: >1200;  $o,o'$ -DDT: >1600. Für *Melophagus ovinus* gilt:  $p,p'$ -DDT >  $m,p'$ -DDT >  $o,p'$ -DDT >  $o,m'$ -DDT >  $o,o'$ -DDT ( $II_1 > II_2 > II_6 > II_9 > I_7$ )<sup>32</sup>). [VB 106]

<sup>27</sup>) Der Vortrag konnte nicht gehalten werden, doch sei der Vollständigkeit halber das Referat hier beigelegt.

<sup>28</sup>) Vgl. auch R. Riemschneider, M. Reich, Gazz. chim. Ital. 73, 821 [1948].

<sup>29</sup>) Ein Verfahren, wie wir<sup>28</sup>) es kürzlich für die Abtrennung von  $o,o'$ -DDT aus dem Produkt der Kondensation von  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[2-chlor-phenyl]-äthanol und Chlorbenzol beschrieben haben.

<sup>30</sup>) Die Beschreibung der Versuche erfolgt an anderer Stelle.

<sup>31</sup>) R. Riemschneider, Mitt. Physiolog. chem. Inst. R 12, S. 4 und S. 7, Tab. 3, Dez. 1947.

<sup>32</sup>) 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1947, S. 138, 160.

## 2. Clausthaler Chemietag vom 4.–5. März 1949

Freitag Vormittag:

Prof. Pietsch eröffnete als Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz der GDCh den zweiten Clausthaler Chemietag, der von 145 Teilnehmern besucht wurde.

Er wies dabei mit allem Nachdruck auf die Notwendigkeit hin, daß für die Lehre und Forschung, insbesondere auch für die chemische Forschung, die notwendigen Mittel von der Öffentlichen Hand bereitgestellt werden müssen. Die Grundlagenforschung von heute ist die notwendige Voraussetzung für die gesicherte Volkswirtschaft von morgen. Es wurde nicht nur an die wohl durchdachte und planvoll geleistete Hilfestellung erinnert, die nach dem ersten Weltkriege in richtiger Erkenntnis der Notwendigkeit die „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ gegeben hat, sondern zugleich auf das Steelman-Programm der USA-Forschung hingewiesen, das vorsieht, die Gesamt-Aufwendungen für die Wissenschaft seitens der Regierung und privater Organisationen in Höhe von 1,16 Milliarden \$ für 1947 auf 2,24 Milliarden \$ für das Jahr 1957 zu steigern (ohne die Ausgaben für die Atomforschung). Die Summe für 1947 stellt den 10-fachen Betrag der entsprechenden Ausgaben des Jahres 1930 und den doppelten Betrag der durchschnittlichen Ausgaben der Kriegsjahre dar. In diesem 10-Jahres-Programm werden die Aufwendungen für die Grundlagenforschung von 110 Millionen Dollar auf 440 Millionen Dollar gesteigert. Das gleiche Programm sieht die Erhöhung der Zahl des wissenschaftlichen Personals von 137000 auf 280000 vor. Diese Zahlen allein, die in uns selbstverständlich unzugänglichen Bereichen liegen, sollten doch zumindest zu der Erkenntnis in sämtlichen Kreisen der Bevölkerung und auch aller verantwortlichen Stellen einschließlich der Landtage führen, daß auch Deutschland ohne eine hinreichend subventionierte Lehre und Forschung nicht bestehen kann.

Es ist in Aussicht genommen, den nächsten Chemietag des Ortsverbandes Harz in Bad Harzburg abzuhalten, wohin eine Einladung vorliegt.

E. KUSS, Clausthal: Chemische Reaktionen bei hohen Drucken.

Es werden die Druckerzeugung nach dem Prinzip des Druckübersetzers und die automatische Dichtung von Bridgman beschrieben und einige technische Ausführungsformen in Lichtbildern gezeigt.

Danach werden die Versuche in der anglo-amerikanischen Literatur besprochen, das für ideale Gase abgeleitete Massenwirkungsgesetz auch für reale Gase anwendbar zu machen. Die von Lewis eingeführte Flüchtigkeit  $f$

führt im Beispiel der  $NH_3$ -Synthese zu der endgültigen Beziehung:

$$-\frac{\Delta F}{RT} = \frac{p^2 NH_3}{p^2 N_2 p^2 H_2} \frac{z^2 NH_3}{z^2 N_2 z^2 H_2} \Delta n \quad \begin{aligned} \Delta F &= \text{Änderung der freien En.} \\ z_i &= \frac{f_i}{p_i} \quad (\text{für die einzelnen Gase aus ob. Bez. zu entnehmen.}) \\ z_i &= \frac{p_i}{p} \quad \text{Molenbruch, Maß für Ausbeute.} \end{aligned}$$

Es ist ersichtlich, daß die Ausbeute nicht nur dann druckabhängig ist, wenn sich die Molekelzahl bei der Reaktion ändert ( $\Delta n \neq 0$ ; Le Chatelier'sches Prinzip), sondern auch dann, wenn die Abweichungen vom idealen Gasgesetz (1: Bruch) sich mit  $p$  ändern.

An Hand der Arbeiten von Gillespie-Beattie und Ewell wird gezeigt, daß die  $NH_3$ -Synthese nach dieser Beziehung — im Gegensatz zum idealen Gesetz — sehr genau berechnet werden kann und daß auch die Reaktion  $N_2 + C_2H_2 = 2 HCN$  theoretisch eine stärkere Druckabhängigkeit aufweist.

Abschließend wurden in Tabellen Hochdruckreaktionen gezeigt:

$NH_3$ -Synthese, direkte Herstellung von Kaliumnitrat aus Kalilauge nach Basset, Umwandlung von Jodid in Jodat, Überführung von Kaliumcarbonat in Formiat, Methanol- und Äthanol-Synthese, Herstellung einer