

auf den Gitterstäben $h + 2k \neq 0$ (mod.) konnte an Einkristallaufnahmen bestätigt werden. Durch Tempern wurden beliebige Fehlordnungsgrade erzielt. Das Umwandlungsintervall Wurtzit-Zinkblende liegt bei 885 bis 905°. Es wurde ferner von Frondel eine anomale Verschiebung der Reflexe in entgegengesetzter Richtung beobachtet, die durch Neigung zur Bildung einer 4-Schicht-(ABAC)-Struktur erklärt wird. Ihr Stabilitätsbereich konnte nicht festgelegt werden. Die untersuchte natürliche Zinkblende besaß eine 6-Schicht und eine 15-Schicht-Struktur. Diese wurde am synthetischen Wurtzit bisher noch nicht beobachtet.

A. NEUHAUS, Darmstadt: Zur Reaktionskinetik der orientierten Abscheidungen.

Bei künstlichen orientierten Abscheidungen auf Trägerkristallen zeigt sich, daß die Trägerhärte die Orientierbarkeit wesentlich beeinflußt. Dies wird besonders deutlich, wenn Reihenversuche auf Isotypen, bzw. Homotypen und möglichst dimensionsgleichen Trägerpaaren verschiedener Härte ausgeführt werden (z. B. Muscovit H. 1,5–2 und Margarit H. 3–4). Der jeweils weichere Träger orientiert leichter und vollkommener als der zugehörige härtere. Durch geeignetes Erwärmen wird aber die Orientierungsfähigkeit des härteren Trägers erheblich verbessert. Bei 650° verdampftes NaCl, das auf eine 500° vorgewärmte Spaltplatte von Orthoklas kondensierte, besaß die Orientierung: (100) NaCl // (001) Orthoklas; [100] Orthoklas (8,4 Å) // [110] NaCl (Doppelperiode = 8,0 Å); [010] Orthoklas (12,9 Å) // [110] NaCl (3fache Periode = 12 Å). Die Verwachsung erfolgt über die K-Ionen des Orthoklas (Ion-Ion-Verknüpfung). Die Orientierung setzt bei 500° (Orthoklas) schlagartig ein. Dieser scharfe Temperaturpunkt der beginnenden Orientierung dürfte anzeigen, daß die orientierte Abscheidung nicht als bloße Adsorption, sondern als zweidimensionale Verbindungsbildung der verwachsenen Stoffe anzusehen ist. Bei Erwärmung auf etwa 500° wurden auch Orientierungen von NaCl auf (110) von Hornblende und (100) von Wollastonit erhalten, jedoch nicht bei Cyanit. Die benutzten Anregungsbedingungen gelten vermutlich nur für wesentlich ionogene Trägergitter bzw. einzelne ionogene Gitterbausteine, und zwar zunächst nur für Abscheidungen aus dem Dampfzustand bzw. aus der Schmelze. Anschließend wird die beschriebene orientierte Abscheidung im Zusammenhang mit den Erfahrungen der Chromatographie erörtert.

E. PUFFE, Mechernich: Mineralfolge auf den Lagerstätten und Atombau¹⁾.

K. SPANGENBERG, Heidenheim: Sinterprodukte aus dem System CaO-(Mg, Fe)O-Al₂O₃-SiO₂¹⁾.

G. TRÖMEL und M. MÖLLER, Düsseldorf: Röntgenaufnahmen des Calciumorthosilikats Ca₂SiO₄ bei Temperaturen bis 1500° C.

Frühere Röntgenuntersuchungen hatten ergeben, daß die bei Zimmertemperatur beobachteten β- und γ-Modifikationen des Ca₂SiO₄ bei 1000° in eine α'-Modifikation umgewandelt werden. Die nun bis 1500° durchgeführten Aufnahmen zeigten, daß Ca₂SiO₄ bei 1500° die hexagonale Struktur des Glaserits besitzt. Diese hexagonale α'-Modifikation geht beim Abkühlen in die rhombische α'-Struktur über, die bis 700° stabil bleibt. Bei weiterer Abkühlung entsteht β-Ca₂SiO₄, das im Bereich 650° bis Zimmertemperatur beständig ist. γ-Ca₂SiO₄ entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von CaCO₃ und SiO₂. Es bleibt über 675° hinaus beständig. Bei 850° beginnt die Umbildung γ → α', die bei 1000° rasch zu Ende verläuft. Nach dieser Umwandlung erhält man bei der Rückbildung immer die Phasen α, α' und β bei 1400° bzw. 675°. Bei Mischkristallen Ca₂SiO₄ mit etwa 10% (Na₂O + Al₂O₃ + CaO) tritt bei 1400° die α'-Modifikation, bei 1300° die α'-Modifikation auf. Die Umwandlung α' → β setzt unterhalb 600° ein, bei 550° liegt ein Zweiphasengebiet vor, in dem α' und β beständig sind. Bei 500° wird die Umwandlung zu β vollständig.

G. TRÖMEL und BARB. WINKHAUS, Düsseldorf: Die krystall-chemischen Beziehungen zwischen Aluminiumorthophosphat AlPO₄ und Siliciumoxyd SiO₂.

AlPO₄ kann in allen bekannten Modifikationen des SiO₂ krystallisieren. Bis 800° tritt Quarz-, bis 1100° Tridymit- und oberhalb 1100° Cristobalit-Struktur auf. Bei einigen Herstellungsverfahren entstand sofort AlPO₄-Tridymit oder AlPO₄-Cristobalit. α- und β-Modifikationen von AlPO₄ stimmen sehr nahe mit den entsprechenden SiO₂-Strukturen überein. Beim kubischen α-AlPO₄-Cristobalit wurde die Gitterkonstante bei 250° C zu $a = 7,11 \pm 0,01$ Å bestimmt (α-SiO₂-Cristobalit $a = 7,12$ Å).

D. [VB 154]

Universität Mainz

Chemisches Kolloquium am 8. Dezember 1949

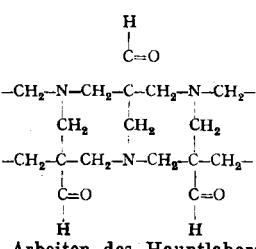
H. KRZIKALLA, Ludwigshafen: Einige Kapitel aus der Harzchemie.

Vortr. berichtete zunächst über die in der BASF Ludwigshafen/Rh. bereits 1930 entwickelten Dienaddukte aus Kolophonium, Maleinsäure und mehrwertigen Alkoholen, die unter der Bezeichnung KM-Harze als Lackharze in den Handel gebracht und in größeren Mengen fabriziert wurden, dann über ein Kondensationsprodukt aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd und Acetaldehyd, das seit 1939 in größeren Mengen unter der Bezeichnung

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 341 [1949].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 406 [1949].

„Luresin“ zum Strecken der Kolophonium-Vorräte bei der Papierleimung in Deutschland verwendet wurde. Das wasserlösliche Produkt besitzt sehr stark fallende Wirkungen auf wäßrige Lösungen von sauren salzbildenden Gruppen (wie -COOH oder -SO₃H) enthaltende Verbindungen. Die Konstitution des Luresins wurde auf Grund seiner Eigenschaften erörtert und folgende Konstitution angenommen:



Schließlich wurde auch noch über weitere Arbeiten des Hauptlaboratoriums der BASF berichtet, die eine Synthese eines Stoffes mit Kolophonium-ähnlichen Eigenschaften für die Papierleimung zum Ziele hatten. Es wurden die verschiedenen eingeschlagenen Wege geschildert, die zuletzt zu den Benzylcarbonsäuren von aromatischen Kohlenwasserstoffen führten, deren Salze die gleiche Ausgiebigkeit bezüglich der leimenden Wirkung auf Papier wie Kolophonium hatten. Kr. [VB 150]

Technische Universität Berlin

9. Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung am 4. Nov. 1949

R. FREIER, Dahlem: Quantitative Messungen von Sauerstoff-Bedeckungen auf Metallocberflächen durch Lokalelementenodeile.

Ein galvanisches Element mit einer weitgehend unpolarisierbaren Elektrode und einer Elektrode, deren Oberfläche durch Luftsauerstoff, gelösten molekularen oder adsorbierten Sauerstoff bedeckt ist, liefert eine Elektrizitätsmenge, die quantitative Rückschlüsse über die Sauerstoff-Bedeckung der Elektrodenoberfläche zuläßt. Im Gegensatz zu U. R. Evans¹⁾, der in reinen differentiellen Belüftungselementen die geflossene Elektrizitätsmenge nur mit dem Gewichtsverlust der Anode verglich, hat, ohne die kathodische Sauerstoff-Bedeckung in seine Betrachtung einzubeziehen — obwohl sie zweifellos den anodischen Gewichtsverlust steuert — verwendet Vortr. als Maß für den Stoffumsatz bzw. Reaktionsverlauf die insgesamt gelieferte Elektrizitätsmenge.

Es wurde gezeigt, daß das galvanische Element aus edlerem Oxyd und unedlerer Bezugselektrode es ermöglicht, noch Bruchteile einer aus Oxyd bzw. adsorbiertem Sauerstoff bestehenden Atomschicht nachzuweisen und gelösten Sauerstoff um mehrere Größenordnungen empfindlicher zu messen, als die gebräuchliche chemische Methode von Winkler es erlaubt. Die Messung der Elektrizitätsmenge liefert also quantitative Ergebnisse, während Potentialmessungen nur qualitative Aussagen gestatten. Die experimentellen Ergebnisse beweisen, daß der kathodische Depolarisationsvorgang der angewandten galvanischen Mikroelemente durch Reduktion der kathodischen Sauerstoff-Bedeckung zustande kommt, die sich fortlaufend erneuert, solange der Elektrolyt Sauerstoff enthält. Die Sauerstoff-Bedeckung betätigt sich elektromotorisch als Kathode des galvanischen Elementes gegenüber der relativ unpolarisierbaren Anode.

Weiterhin untersuchte Vortr. mittels der Elektrodenkombination Platin-Cadmium die Stromlieferung bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel und den Einfluß von Konzentration und pH-Wert.

Aussprache:

H. Fischer, Berlin: Ist das Verfahren geeignet, Schichtdicken von etwa 1–10 μ, wie sie in der Technik auftreten, zu messen? Vortr.: Derartige Messungen wurden noch nicht durchgeführt. Die stärksten gemessenen Oxydschichten an Kupfer-Kathoden betrugen 250 Å. Bei stärkeren Schichten dürfte die abnehmende elektrische Leitfähigkeit nicht ohne Einfluß sein. H. Fischer, Berlin: Welche Grenze ist dem Verfahren hinsichtlich der Reduzierbarkeit der Oxydschicht gesetzt? Ist es erwiesen, daß z. B. Oxyde auf V2A-Stählen, in denen das Chromoxyd zum Teil spinellartig gebunden ist, quantitativ abgebaut werden? Die für V2A-Kathoden gefundenen Werte sind auffällig klein. Vortr.: Da die Oxydfilme auf V2A-Stahl und Chrom sehr fest auf der Oberfläche haften, lassen sie sich im Gegensatz zu denen der anderen untersuchten Metalle möglicherweise nicht völlig abbauen. Eine Klärung dieser Frage wäre durch kombinierte anodische und kathodische Stromwirkung auf die Metallkathode denkbar. — Zur Frage eines Höfers, ob Oxydfilme auf Aluminium sich in gleicher Weise abbauen lassen, erklärt Vortr., daß es sich zur Zeit noch nicht angeben läßt, ob Aluminiumoxyd-Filme nach der elektrochemischen Methode quantitativ erfaßt werden können. H. F. [VB 151]

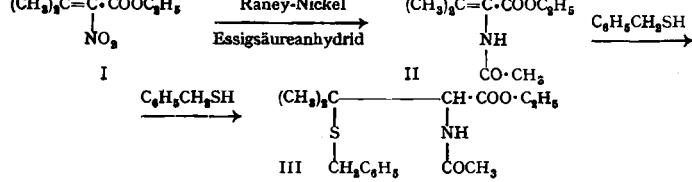
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 12. Januar 1950

O. SÜS, Wiesbaden-Biebrich: Über synthetische Arbeiten und Strukturfragen auf dem Penicillin-Gebiet.

Anhand der bisherigen Veröffentlichungen über die Konstitution der Penicillinnmolekel und unter Berücksichtigung eigener Versuchsergebnisse gab Vortr. ein kurzes Referat über die wichtigsten Belege für die β-Lactamformel.

Über vereinfachte Darstellungsmethoden²⁾ der auf analytischem Wege erhaltenen Spaltprodukte des Penicillins wird berichtet. In Vollständigung einer früher beschriebenen³⁾ Darstellungsmethode läßt sich das Penicillamin mit guten Ausbeuten auf folgendem Wege herstellen:



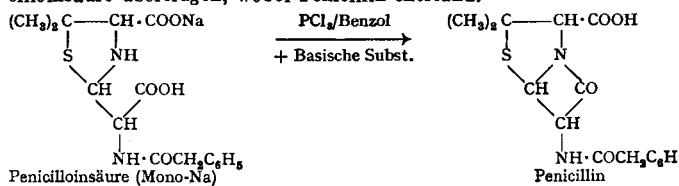
Verbindung III wird mit verdünnter Salzsäure verseift und in bekannter Weise zum Penicillamin (β-β-Dimethylstein) entbenzylisiert.

¹⁾ U. R. Evans: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen, Berlin, Springer-Verlag 1939.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 659, 92 [1947]. ³⁾ Ebenda 661, 38 [1948].

Die Kondensationsprodukte von Penicillamin und der 5,5-Dimethylthiazolidinocarbonsäure mit Phenacetursäure, die zu interessanten Penicillin-Zwischenprodukten geführt haben, wurden eingehend besprochen.

Die Kondensationsreaktion von Phenacetursäure mit dem 5,5-Dimethylthiazolidin-4-carbonsäuremethylester⁴⁾ wurde auf die Penicilloinsäure übertragen, wobei Penicillin entstand.



⁴⁾ Ebenda 564, 54 [1949].

Rundschau

Berkelium, und als entsprechendes Symbol Bk, ist als Bezeichnung für das Element 97 vorgesehen. Das neue Element wurde durch Beschuß von ^{241}Am mit α -Teilchen hoher Energie im 60-Zoll-Cyclotron des Crocker-Radiaton-Laboratoriums hergestellt und von G. T. Seaborg, A. Ghiorso und St. G. Thompson, alle von der Universität von California, entdeckt. Vermutlich handelt es sich um das ^{243}Bk oder das ^{244}Bk . Die Halbwertszeit soll nach Elektroneneinfangs-Methoden 4,5 h betragen. Bei dem Zerfall scheinen 3 α -Teilchen aufzutreten, von denen das stärkste 6,72 MeV Energie hat. Nach theoretischen Überlegungen ist das neue Element nicht für die Produktion von Atomwaffen geeignet. Abgesehen wurde das Bk durch eine Kombination von Niederschlags- und Ionenaustausch-Adsorptions-Methoden, wobei die Drei- und Vierwertigkeit sowie die Stellung in der Actiniden-Serie benutzt wurden. Der Name Berkelium wurde zu Ehren der Stadt Berkeley gewählt, analog zu dem Element Ytterbium in der Reihe der Seltenen Erden, das nach dem Fundort Ytterby (bei Stockholm), wo zahlreiche Seltenen Erden vorkommen, benannt wurde. In Berkeley wurden ja auch bereits verschiedene Elemente der Aktiniden-Serie (Np, Pu, Am, Cm) entdeckt. (Chem. Engng. News 28, 326 [1950]). —Bo. (799)

Bei Elektronenmikroskop-Aufnahmen hat sich als mitzuphotographierender Maßstab eine bestimmte Polystyrol-Dispersion (Dow Chemical Co.) als vorzüglich erwiesen, die einheitlich Kugeln von $2590 \pm 30 \text{ \AA}$ Durchmesser liefert. Als man dies entdeckte, war zwar schon die gesamte Produktionscharge bis auf 1 gal verbraucht, doch wird diese Menge noch für viele Jahre für zahlreiche Forscher reichen. Es soll nun studiert werden, unter welchen Bedingungen sich derart gleichmäßige Dispersionen bilden. (Ind. Engng. News 27, 3504 [1949]). —Bo. (761)

Der Schmelzpunkt des Kallumhydroxyds wird außerordentlich stark durch einen geringen Gehalt an Kaliumcarbonat erniedrigt. Deshalb schwanken die Literaturangaben sehr beträchtlich. R. P. Seward und K. R. Martin untersuchten diese Frage erneut und fanden für reines KOH, extrapoliert aus den unten angegebenen Werten, den Schmelzpunkt $410 \pm 1^\circ$. Ein Umwandlungspunkt existiert bei 249° . Die Schmelzwärme wurde zu 1830 cal/Mol. berechnet.

K_2CO_3 , Gew.-%	1,0	4,9	7,0	12,2	16,2
Fp. °C	408,0	400,0	395,5	384,2	373,5
Eutektikum °C	358,7	363,0	365,0	366,9	366,5

(J. Amer. Chem. Soc. 71, 3564/65 [1949]). —J. (757)

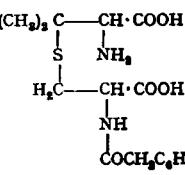
Die Existenz des Siliciummonoxys, SiO , wurde durch Untersuchungen von G. Grube, H. Speidler und H. v. Wartenberg gesichert. SiO scheidet sich beim Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges von Silicium und Siliciumdioxid im Hochvacuum auf 1250° als schwarzes amorphes Sublimat ab. Die Zersetzung mit KOH zeigt, daß das Produkt zu 95% aus SiO besteht, neben 4% SiO_2 , 0,5% Al_2O_3 und 0,5% Na_2O . Die Dichte beträgt 2,18, die Härte nach Mohs 7; es ist stark negativ geladen. Kalorimetrisch wurde die Wärmestönung der Reaktion $\text{Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SiO}$ zu 103 ± 3 kcal gefunden durch Umsetzung von Si und SiO mit Silberfluorid-Lösungen. Die Bildungswärme von gasförmigem SiO aus dem Reduktionsgleichgewicht $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 = \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ beträgt 32 ± 6 kcal. Daraus läßt sich die Verdampfungswärme zu ~ 70 kcal berechnen. (Z. Elektrochem. physikal. Chem. 53, 339/42; 343/47 [1949]). —J. (760)

Die Änderung des Spektrums von Murexid (Purpureation) bei Zugabe von Calciumionen kann zur Titration der letzteren Verwendung finden. Die Faränderung beruht auf Komplexbildung (Spektren mit gemeinsamem Schnittpunkt bei konstantem pH und verschiedener Calciumionenkonzentration). Die Gleichgewichtskonstante läßt sich aus den Spektren berechnen. Sie ist pH -abhängig, was dadurch bedingt ist, daß die Imidowasserstoffe des Purpureationen im Calciumkomplex stärker sauer sind, so daß die Komplexbildung mit einer Abgabe von Protonen verbunden sein wird. Aus den Aciditätskonstanten der verschiedenen Purpureationen sowie der entsprechenden Komplexe läßt sich die pH -Abhängigkeit der Komplexbildung quantitativ vorausberechnen. Auch mit anderen Metallionen bildet das Purpureation Komplexe, wobei die Lage der ersten Absorptionsbande mehr oder weniger nach kürzeren Wellen rückt. Die Größe der Verschiebung steht in keinem Zusammenhang mit der Größe der Komplexbildungs-constanten, sondern scheint eher durch den Ionenradius der Metallionen bedingt zu sein. Die am meisten veränderten Spektren zeigen Ähnlichkeit mit demjenigen des Methindibarbiturates, dessen Elektronenanordnung derjenigen des Murexidkomplexes entspricht. (G. Schwarzenbach und H. Gysling: Helv. Chim. Acta 32, 1314 [1949]). —Kortüm-Seiler. (808)

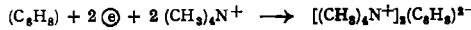
Diese Penicillin-Synthese verläuft bis jetzt noch in sehr schlechter Ausbeute. Der Nachweis für das entstandene Penicillin wurde mit Hilfe bekannter biologischer Testmethoden (Penicillinase u. a.) erbracht.

Auf die Möglichkeit einer Biosynthese des Penicillins aus den Bausteinen Valin (Dehydrovalin), Cystein und Phenylsuccinsäure wird hingewiesen und in Verfolgung dieser Auffassung wurde ein mögliches Zwischenprodukt der nebenstehenden Konstitutionsformel dargestellt. Die biologischen Versuche mit dieser Verbindung (ihre Verwendung als Bestandteil in synthetischen Nährböden) haben im Hinblick auf eine Steigerung der Ausbeute an Penicillin zu Anfangs erfolgen geführt.

S. [VB 162]



Cyclooctatetraen läßt sich an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzieren, wie R. N. Elofson mitteilt. In Gegenwart von Tetramethylammonium-Ionen gibt es eine definierte polarographische Kurve mit einem Umkehrpotential von $-1,51$ Volt bei $25,0^\circ\text{C}$ gegen die ges. Kalomel-Elektrode, unabhängig von pH . Da der Diffusionsstrom der Konzentration über das Gebiet von 5×10^{-1} bis 2×10^{-1} Mol direkt proportional ist, kann Cyclooctatetraen bequem polarographisch bestimmt werden. Als Lösemittel dient 50 proz. Alkohol. Aus den polarographischen Daten läßt sich sagen, daß das Cyclo-octatetraen in Gegenwart von Tetramethylammonium-Kation ein stabiles Anion noch ungeklärter Struktur gibt; da zwei Elektronen gebraucht werden, etwa nach folgendem Schema:



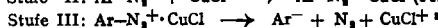
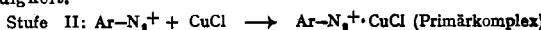
Der Kohlenwasserstoff ist nicht aromatisch, da Aromaten erst bei höheren Potentialen reduziert werden; auch olefinische und acetylenische Kohlenstoff-Bindungen sind nicht bekannt, die bei derart niederen Spannungen hydriert werden. Aus dem Verlauf der polarographischen Kurve muß auf eine ungewöhnlich stark polarisierte oder polarisierbare Doppelbindung geschlossen werden. (Analyt. Chemistry 21, 817/19 [1949]). —J. (752)

Chloreyan zerstetzt sich exotherm in Polycyanurchlorid, besonders in Gegenwart bestimmter Metallsalze. Explosions großer Behälter sind nicht selten, da in ihnen die Hitze schlecht abgeführt und daher die Reaktion beschleunigt wird. Chloreyan, meist in Stahlbehältern in 98% Reinheit im Handel, enthält Wasser und lösliche Eisensalze, die besonders wirksame Polymerisationskatalysatoren sind. Zum Stabilisieren empfiehlt M. S. Kharash Natriumpyrophosphat, das als spezifischer Inhibitor der Eisen-Katalysen, besonders in biologischen Systemen, bekannt ist. Zusatz von 2–5 Gew.-% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ unterbindet die Wirkung der Verunreinigungen und stabilisiert das Chloreyan, wenn der Wassergehalt unter 0,2% gehalten wird. Gleichzeitig werden die Metallbehälter geschützt. Durch Dekantieren, Filtrieren oder Destillation kann der Inhibitor entfernt werden. (Ind. Engng. Chem. 41, 2840/42 [1949]). —J. (751)

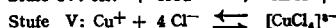
Die Sandmeyersche Reaktion (SR) untersuchen E. Pfeil und O. Veltien. Sie finden, daß Kupfer(II)- oder Eisen(III)-salze die Reaktion an p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid nicht auslösen können. Die Befunde von Hodgson¹⁾ erklären sich dadurch, daß im Verlauf der SR Reduktionsmittel, vermutlich Amine (durch Spaltung der Diazoniumsalze), gebildet werden, welche die genannten Metallsalze in ihre hochwirksamen, niedrigen Oxydationsstufen überführen. Ähnlich wirken Sulfinsäuren oder salpetrige Säure. Auf Grund früherer Untersuchungen²⁾ wird folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:



reguliert die Katalysatorkonzentration und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.



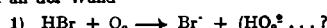
Die Teilnehmer der Stufe III bleiben im Bereich der molekularen Anziehung.



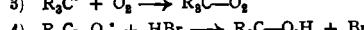
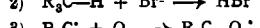
Die nebenher ablaufende Bildung von Azo- bzw. Diphenylkörpern kommt durch Reaktion zweier Primärkomplexe zustande. (Liebigs Ann. Chem. 665, 183 [1949]). —P. (762)

Die durch Bromwasserstoff katalysierte Oxydation von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde von F. F. Rust und W. E. Vaughan untersucht. Sie geht in der Gasphase bei ca. 150 – 200° vor sich und verläuft wohl nach folgendem Kettenmechanismus:

Initialreaktion an der Wand



Reaktionskette



¹⁾ Chem. Rev. 40, 267 [1946].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 661, 220 [1949]; 662, 1 [1949].

³⁾ J. Chem. Soc. [London] 1942, 266.