

Ketelaar³⁾ und Mitarbeitern untersuchten TlSe isotyp. Im System Tl/Se wurden entsprechend den Untersuchungen **Ketelaars** ebenfalls nur die Verbindungen Tl₂Se und TlSe beobachtet. Im System Tl/Te wurden nur die Verbindungen Tl₂Te und TlTe beobachtet.

Auf Grund der Spinell-ähnlichen Struktur des In₂S₃ war zu erwarten, daß auch Doppelsulfide des In₂S₃ mit 2-wertigen Metallsulfiden Spinellstruktur haben. Es ist dies auch der Fall bei folgenden Verbindungen: MgIn₂S₄, CaIn₂S₄, CdIn₂S₄, HgIn₂S₄, MnIn₂S₄, FeIn₂S₄, CoIn₂S₄ und NiIn₂S₄. Von diesen Verbindungen haben CaIn₂S₄, CdIn₂S₄, und HgIn₂S₄ die sog. „Normalstruktur“, MgIn₂S₄, FeIn₂S₄, CoIn₂S₄ und NiIn₂S₄ dagegen die sog. „Austauschstruktur“. MnIn₂S₄ nimmt eine Zwischenstellung ein, indem sich das Mangan auf beide Metallagen verteilt. Es wurden die Gründe für das Auftreten der beiden Strukturen bei diesen Verbindungen diskutiert. Danach hat dasjenige Kation den entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung der jeweiligen Struktur, das die größere Neigung zur tetraedrischen Koordination gegenüber dem Schwefel hat. CdIn₂S₄ bildet eine Ausnahme, da es infolge der Verschiedenheit der beiden Kationen mit dem Indium zusammen nicht die gleichen Lagen besetzen kann und deshalb die Normalstruktur bevorzugt.

Die Verbindungen CuInS₃ und CuTlS₃ krystallisieren im Chalcopyrittyp. G. [VB 155]

270. Sitzung am 17. Dezember 1949

A. EUCKEN und **G. HERTZBERG**, Göttingen: *Aussalzeffekte und Ionenhydratation⁴⁾* (vorgetr. von **A. Eucken**).

Einen wichtigen, namentlich in früherer Zeit stark beachteten Zugang zur quantitativen Ermittlung der Ionenhydratation bilden Messungen des sog. „Aussalzeffektes“, d. h. der Herabsetzung der Wasserlöslichkeit von Gasen und schwerlöslichen Flüssigkeiten bei Zugabe von Elektrolyten. Diese Herabsetzung kommt im Prinzip dadurch zustande, daß die an die Ionen hydratisch gebundenen Wassermoleküle für die Löslichkeit der genannten Stoffe ausscheiden. Die exakte Durchführung der Berechnung der sog. Hydratationszahlen der Ionen (d. h. der Zahl der je Ion gebundenen H₂O-Moleküle) erfordert die Berücksichtigung zweier z. T. einander entgegenwirkender Einflüsse: 1) Der durch die Anwesenheit der Ionen bedingten Verschiebung der Assoziationsgleichgewichte innerhalb des Wassers. 2) Der Tatsache, daß auch die gelösten Gase u. dgl. in reinem Wasser Hydrate bilden, die aber bei Anwesenheit gelöster Ionen abgebaut werden, da, deren Hydratation kräftiger ist, als die der Gase.

Zur Ergänzung der Ergebnisse früherer Untersuchungen wurde der Aussalzeffekt neu gemessen bei den Gasen: Ar, Kr, Xe, O₂, CH₄, C₂H₆, unter der Verwendung der Elektrolyte NaCl, KCl, LiCl, MgCl₂.

Die berechneten Ionenhydratationszahlen liegen in der Gegend von 10 und stimmen recht befriedigend mit den aus anderen statischen Eigenschaften (dem scheinbaren Molvolumen und der scheinbaren Molwärme gelöster Ionen) ermittelten überein, während die aus kinetischen Phänomenen (Ionenbeweglichkeit, Viscosität usw.) sich ergebenden Werte in der Regel merklich kleiner sind.

N. GRUBHOFER, Göttingen: *Über eine neue Gegenstromverteilungsapparatur⁵⁾*.

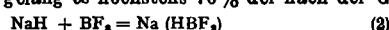
Die vom Vortr. demonstrierte Glas-Apparatur ähnelt der von **L. C. Craig** in „Fortschritte der chem. Forschung“ beschriebene Apparatur, gestattet jedoch die diskontinuierliche, fraktionierte Gegenstromverteilung im präparativen Maßstab. Die Schüttelrohre sind auf ein schaukelartiges Gestell montiert, ihr Inhalt ist durch einen Schliffstopfen leicht zugänglich. Ein automatischer Heber sorgt für den selbsttätigen Nachfluß gleicher Mengen leichter Phase während der Verteilungsoperation. Ein 40-stufiger Apparat faßt bis zu 150 cm³ Flüssigkeit je Stufe, eine auf dem gleichen Gestell montierbare 20-stufige Apparatur hat maximal 1200 cm³ Inhalt je Stufe. Die bekannten Verfahren zur Fortführung des Verteilungsvorganges über die eigentliche Stufenzahl der Apparatur hinaus lassen sich leicht sinngemäß anwenden. So konnten z. B. 60 g eines sonst schwer zu reinigenden technischen Oxyanthrachinons mit der großen Apparatur über 50 Stufen verteilt werden und dabei 8 g einer Spitzenfraktion von bisher unbekannter Reinheit erhalten werden. Der Preis der Apparaturen ist wesentlich niedriger als der einer 25-stufigen **Craigischen** Verteilungsmaschine aus Metall.

J. GOUBEAU und **R. BERGMANN**, Göttingen: *Die Reaktion von Bortrifluorid mit Natriumhydrid*.

Gegen Kriegsende war gemeinsam mit **U. Jacobshagen** und **M. Rahtz⁶⁾** vergeblich versucht worden, B₃H₆ mit Kaliumhydrid zu Kaliumborhydrid umzusetzen:



Um zu prüfen, ob das negative Wasserstoff-Ion der Hydride überhaupt Donor-Eigenschaften besitzt, studierten wir die Reaktion von Bortrifluorid mit Natriumhydrid. Wir stellten fest, daß ab 180° merkliche Reaktion einsetzt, die bei wenig höherer Temperatur (200°) bereits sehr heftig wird und dann zu Bor-Abscheidung führt, in Übereinstimmung mit Versuchen von **D. T. Hurd⁷⁾**. Trotz weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen gelang es höchstens 70% der nach der Gleichung



zu erwartenden Gewichtszunahme zu erzielen. Röntgenographische Unter-

³⁾ **J. A. A. Ketelaar, W. H. T'Hart, M. Moerel u. D. Polder**, Z. Krystallogr., Mineral. Petrogr. (A) 101, 396 [1939].

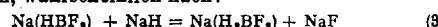
⁴⁾ Erscheint ausführl. in Z. physikal. Chem.

⁵⁾ Erscheint ausführl. in Chem.-Ing.-Technik.

⁶⁾ Vgl. Dipl.-Arbeiten von **U. Jacobshagen** u. **M. Rahtz** (Göttingen, 1944 und 1945).

⁷⁾ **D. T. Hurd**, J. Amer. Chem. Soc. 71, 20 [1949].

suchung des Reaktionsproduktes zeigte, daß alles Hydrid verschwunden war und neben viel Natriumfluorid und etwas Natriumborhydrid weitere Produkte sich gebildet hatten. Die Darstellung des primären Reaktionsproduktes gelang dann durch Umsetzung von Natriumhydrid mit überschüssigem Borfluorid-Ätherat bei tiefen Temperaturen. Durch Zusammenerhitzen dieses Primärproduktes mit Natriumhydrid ab ungefähr 200° konnten wir röntgenographisch die Bildung von Natriumfluorid nachweisen, wahrscheinlich nach:



Diese Reaktion kann mit weiterem Natriumhydrid zu Na(H₂BF) und Na(BH₄) führen, so daß damit auch die Umsetzung von Bortrifluorid mit Natriumhydrid bei höheren Temperaturen ihre Erklärung findet.

G. [VB 164]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld

am 7. November 1949.

H. LETTRÉ, Heidelberg: *Neuere Ergebnisse der Chemie der Kern- und Zellteilung*.

In einem Zeitrafferfilm, der mit Hilfe des Phasenkontrastmikroskops aufgenommen wurde, wird die Teilung von normalen und Krebszellen demonstriert. Über den Chemismus der Kern- und Zellteilung kann man sich nach den direkten cytochemischen Untersuchungen und der indirekten Methode der Analyse mit Hilfe von Hemmstoffen folgendes Bild machen:

Der zeitlich letzte Schritt vor der Teilung einer Zelle ist die Bildung einer doppelten Menge von Thymonukleinsäure. Diese entsteht aus Ribonukleotiden, die ihrerseits exogenen oder endogenen Ursprungs sein können. Nach **Brachet** und **Mitchell** kann im Kern eine Reduktion von Ribose zu Desoxyribose stattfinden. Nimmt man eine Verknüpfung dieser Reaktion mit der Glykolyse an, so wäre diese Reaktion beim ungehemmten Wachstum mit einer Maximalgeschwindigkeit verlaufend anzunehmen. Die Polymerisation der Thymonukleinsäure (Abscheidung des Chromatins) bedingt eine Verarmung der Kernmembran an Nukleinsäuren, so daß diese aufgelöst werden kann. Unterdrückung der Polymerisation der Thymonukleinsäure macht auch die Auflösung der Kernmembran unmöglich und führt zu der Teilungsform der Amitose. Die Bildung der Spindel kann als ein intrazellulärer Gerinnungsprozeß angesehen werden, da alle gerinnungshemmenden Faktoren auch Störung der Zellteilung verursachen. Die Kontraktion der Spindel und die Einschnürung des Zellplasmas kann in ihrem Chemismus mit dem der Muskelkontraktion gleichgesetzt werden. Alle Faktoren, die bei der Muskelkontraktion eine Rolle spielen (Adenosintriphosphorsäure, Phosphagen, Vitamin E, Nebennierenrindenhormon) lassen sich zu der Zellteilung in Beziehung setzen. Die Wirkung von Mitosegiften vom Typ des Colchicins und der SH-Gruppengifte kann als Hemmung einer Adenosintriphosphatase gedeutet werden¹⁾. Die Rekonstruktion eines Kerns besteht in der Depolymerisation der Thymonukleinsäure und dem Wiederaufbau einer Kernmembran. Es wird weiterhin die Bedeutung cytoplasmatischer Bestandteile für die Teilungsvorgänge besprochen. Neuere Arbeiten über die Züchtung von Klonen (Nachkommen einer einzigen Zelle) tierischer Zellen und über die Züchtung in Medien bekannter Zusammensetzung werden erörtert, die zur Differenzierung des verschiedenen Verhaltens verschiedener Zellarten notwendig sind.

L. [VB 158]

GDCh-Ortsverband Hamburg

am 17. Januar 1950

J. GOUBEAU, Göttingen: *Konstitutions-Ermittlung organischer Moleküle mittels des Raman-Effektes*.

Zur Konstitutionsermittlung organischer Moleküle mittels Raman-Effekt können zwei verschiedene Wege beschritten werden, der theoretische und der empirische. Der erstere ist zunächst beschränkt auf einfache Moleküle, liefert aber nicht nur die räumliche Anordnung der Atome, sondern auch Bindekräfte, Kantenkräfte und winkeleihaltende Kräfte. Als Beispiele dieser Art wurden die Ergebnisse an den Metyl-chlorsilanen diskutiert. Der empirische Weg ist zur Zeit der wichtigste und beruht auf der Erkenntnis, daß gewisse Atomgruppen „charakteristische Frequenzen“ besitzen, das sind Schwingungen, deren Frequenzen durch den übrigen Molekelpartikel nur wenig, bzw. in charakteristischer Weise verändert werden. Es werden die Ergebnisse an Olefinen, Alkylbenzolen besprochen und nachgewiesen, wie eindeutig mit Hilfe dieser Erkenntnisse Aussagen über die Konstitution unbekannter Olefine gemacht werden können. Diese Erkenntnisse konnten auch angewandt werden zur Aufklärung der Strukturen von Cycloolefinen. Parallel zu entsprechenden chemischen Untersuchungen von **K. Ziegler** und **H. Wilms** konnten zwei verschiedene Cyclooctene, bzw. Cyclooctadiene-1,5 als cis-, bzw. trans-Derivate erkannt werden²⁾.

Weiterhin wurden Veränderungen der Konstitution von Molekülen bei der Bindung an katalytisch wirksame Moleküle wie BF₃ ermittelt. Als einfach zu überblickende Moleküle wurde die Änderung der Bindekräfte beim Ammoniak, den Alkoholen, Aminen und Acetonitril untersucht. Ganz allgemein werden alle Bindekräfte an dem Atom, an das sich BF₃ anlagert, geschwächt, die nächsten Bindungen dagegen gestärkt. Der Effekt kann sehr stark sein und erklärt zwangsläufig die durch die Katalysatormolekeln veränderte Reaktionsfähigkeit der Moleküle.

G. [VB 167]

¹⁾ Vgl. **H. Lettré**, diese Ztschr. 61, 437 [1949]; **Ch. Landschütz**, diese Ztschr. 62, 174 [1950].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 390 [1949]; 62, 177 [1950].