

tionsprozesse zurückzuführen, z. B. auf die Anregung von inneren Molekelschwingungen. Bei einem Relaxationsprozeß verläuft diese Anregung nicht genügend schnell, was Anlaß zu Absorption gibt. Nun deutet vieles darauf hin, – vor allem das regelmäßige Auftreten des Effektes –, daß es in Flüssigkeiten Relaxationseffekte gibt, die mit dem flüssigen Zustand selbst wesensmäßig verknüpft sind, wie es erstmals *Debye* vermutete. Es läßt sich zeigen, daß die Auffassung einer Flüssigkeit als quasikristallines Gitter und die Platzwechseltheorie notwendig zu einer derartigen allgemeinen Strukturrelaxation der Flüssigkeiten führen. Unter der Einwirkung der Kompression der Schallwelle ändert sich die Zahl der Störungen des quasikristallinen Gitters, der sog. Löcher. Dieser Vorgang besitzt eine Relaxationszeit τ , die sich aus der Theorie im wesentlichen als die reziproke Platzwechselzahl j eines Flüssigkeitsteilchens ergibt. Auch der Anteil σ der Schallenergie, der an diesem Prozeß beteiligt ist, kann man berechnen. Die Strukturabsorption ist im wesentlichen das Produkt $\sigma \cdot \tau = \sigma/j$. Da die Platzwechselzahl j auch aus anderen Prozessen, wie Diffusion, Viscosität usw. bekannt ist, kann man die Strukturabsorption zu diesen Flüssigkeitseigenschaften in Beziehung setzen. Die Experimente bestätigen diese theoretischen Beziehungen. Nachdem diese allgemeine Strukturabsorption bekannt ist, zeigt sich außerdem, daß es in einigen speziellen Flüssigkeiten noch ganz andere Ursachen für Relaxationsabsorption gibt, die für besondere Molekeleigenschaften charakteristisch sind, z. B. für die Anregung einer inneren Schwingung oder (z. B. bei der Essigsäure) für die Dissoziation einer zwischenmolekularen Wasserstoff-Brücke.

H. SENFTLEBEN, Marl: *Die Einwirkung elektrischer Felder auf die Transportvorgänge (Wärmeleitung, Innere Reibung) von Gasen.*

Der Einfluß magnetischer Felder auf die Transportvorgänge in Gasen ist nachgewiesen und quantitativ untersucht worden⁵⁾. *Gorter* gelang die theoretische Deutung auf Grund der Annahme, daß die im Magnetfeld auftretende Larmorpräzession der Molekülen paramagnetischer Gase eine Veränderung der mittleren freien Weglänge bewirkt. Diese bedingt dann eine Änderung (Abnahme) der Transporterscheinungen. Überlegungen, analog den angedeuteten von *Gorter*, lassen auch einen Einfluß elektrischer Felder auf die Transporterscheinungen, vor allem von Dipolgasen, als möglich erscheinen, wenn auch eine kleinere Größenordnung zu erwarten ist als in magnetischen Feldern, in denen die relative Abnahme in der Größenordnung von 1% liegt. Der Nachweis ist schwierig, vor allem wegen der Unmöglichkeit, homogene, genügend starke elektrische Felder in Gasen mit vermindertem Druck zu erzeugen, ohne daß Entladung eintreift. Bereits 1939 wurde kurz über eine Beeinflussung der inneren Reibung von Gasen durch elektrische Felder berichtet⁶⁾. Die damals benutzten Apparaturen und die Aufzeichnungen sind sämtlich durch Bomben vernichtet worden. – Neuerliche Untersuchungen führten zu einem sicheren Nachweis des Einflusses elektrischer Felder auf die molekulare Wärmeleitfähigkeit von Dipolgasen. Der Effekt ist kleiner als in magnetischen Feldern und liegt in der Größenordnung von 1/10%. Vorläufige Messungen zeigen, daß seine Größe stark von der chemischen Struktur der Gasmoleküle und von der Lage des Dipols in denselben abhängt, und daß auch für elektrische Felder die im magnetischen Falle beobachtete Gesetzmäßigkeit gilt, nach der Feldstärke (E) und Gasdruck (P) nur in der Kombination E/P die Feld- bzw. Druck-Einwirkung bestimmen.

G. PFEFFERKORN, Münster: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Ätzvorgängen an Einkristallen.*

Ätzfiguren auf Spaltrhomboederflächen von Kalkspat wurden mit dem Lackabdruckverfahren elektronenmikroskopisch untersucht. Frische Spaltflächen zeigen submikroskopisch feine Stufen und gekrümmte Sprünge. Verschiedene Säuren erzeugen mikroskopisch gesehen ein Stufenrelief, dessen Flächen sich im Elektronenmikroskop wieder in kleinste Grübchen und Hügel auflösen. Beim Ätzbeginn wird die Spaltfläche stufenförmig abgetragen, wobei orientierte Ätzhügel stehen bleiben. Diese sind mehr oder weniger regelmäßig angeordnet und zeigen große Perioden des Krystallbaues an. Auf reinem Doppelspat spiegeln Ätzgruben die Flächensymmetrie wider. Die Ausbildung der Ätzfiguren wird durch den Lösungsvorgang beeinflußt. Auf der Krystalloberfläche bildet sich eine Diffusionsschicht aus, die den Ätzvorgang steuert. In Säuredämpfen wächst diese Schicht, da die Zersetzungsprodukte nicht abgeführt werden können. Dabei entstehen große, steile Ätzhügel. Im flüssigen Ätzmittel kann die Diffusionsschicht durch Strömung, Pinselätzung oder Ultra-Schallbehandlung verringert werden. Bei Anwendung dieser Methoden werden die Ätzfiguren immer feiner. Trotzdem bleibt die grobe Krystallstruktur zu erkennen. Unabhängig vom Ätzverfahren zeigen alle Bilder Lamellen von einigen tausend Å Dicke, die nochmals in einige hundert Å dicke Schichten unterteilt sind. Obwohl dieser Lamellenbau in der Größenordnung der Mosaikstruktur liegt, kann es sich um eine reine Wachstumserscheinung handeln. Elektronenmikroskopisch lassen sich beide Strukturen nicht unterscheiden. Unabhängig von dieser Deutung dürfte für die Entstehung dieser feinen Ätzstrukturen der Realbau des Krystalles verantwortlich sein, indem entsprechend der *Kossel-Stranskischen* Theorie gestörte Gitterbereiche schneller aufgelöst werden als ungestörte. Damit gestattet die Elektronenmikroskopie einen Einblick in den submikroskopischen Realbau der Krystalle und schließt die bisherige Untersuchungslücke zwischen dem molekularen Gitterbau und dem mikroskopisch sichtbaren Bau der Krystalle. [VB 199]

⁵⁾ Literatur s. *H. Senftleben u. H. Schult*, Ann. Physik 7, 103 [1950].

⁶⁾ Verhandl. dtsch. physik. Ges. 20, 72 [1939].

GDCh-Ortsverband Harz, Bergakademie Clausthal und das Gmelin-Institut

Festsitzung anlässlich des 50-Jährigen Doktor-Jubiläums von
Prof. Dr. Julius Meyer, Clausthal, am 9. 5. 1950

Die Begrüßungsworte sprach der Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz, Prof. Dr. E. Pietsch, und übermittelte Glückwünsche seitens des Niedersächsischen Kultusministers und des Vorsitzenden der GDCh. Nach weiteren Glückwünschen würdigte Prof. Dr. Klemm/Kiel die wissenschaftlichen Verdienste sowie die menschlichen und pädagogischen Eigenschaften des Jubilars, der bis 1945 als Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität und TH Breslau amtierte. Anschließend überreichte Prof. Dr. P. ten Bruggencate, Dekan der Naturwiss. Fakultät der Georg-August-Universität Göttingen, an welcher der Jubilar vor 50 Jahren als Schüler Wallachs promovierte, das goldene Doktordiplom.

J. GOUBEAU, Göttingen: *Über Boroxol-Verbindungen.*

Bei der partiellen Hydrolyse von Bortrichlorid in wasserhaltigem Benzol oder CS₂ entstehen klare Lösungen, die beim Eindampfen Bortrioxyd abscheiden. Demnach müssen im Gegensatz zum Siliciumtetrachlorid die Kondensationsreaktionen der primären Hydrolyseprodukte sehr rasch und fast quantitativ verlaufen. Die zunächst entstehenden, klaren Lösungen weisen dennoch auf die Bildung von Zwischenprodukten hin. Ein solches Zwischenprodukt wurde durch systematische Untersuchung der Umsetzung von Bortrichlorid mit Bortrioxyd im Einschlußrohr aufgefunden:

Aus der Löslichkeit (maximal 50 Mol-%) und aus den Temperaturen der primären Krystallisation von Bortrioxyd in Bortrichlorid, sowie aus der ebullioskopisch festgestellten Tatsache, daß Bortrioxyd monomolekular in Bortrichlorid gelöst ist, kann mit großer Wahrscheinlichkeit die Bildung einer Verbindung B₂O₃Cl₃ gefolgert werden. Die gefundene Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur im System B₂O₃-BCl₃ bei konstantem Volumen und Temperaturen bis zu 400° beweist die Existenz dieser Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder in B₂O₃ und BCl₃ zerfällt. Auf Grund ihrer Raman-Spektrums und aus Analogiegründen wird angenommen, daß sie die 6-Ring-Struktur der Boroxol-Verbindungen hat.

Ein analoger Reaktionsverlauf konnte für das Bortrifluorid und -bromid nachgewiesen werden. Auch diese Boroxol-Verbindungen zerfallen bei Zimmertemperatur in Oxyd und Halogenid. Die Beständigkeit wächst in der Reihenfolge F, Cl, Br. Wie bekannt, hat auch die α -Metaborsäure B₂O₃(OH)₂ Boroxol-Struktur. Noch stabiler als die letzteren sind die Boroxolverbindungen der noch übrigen Pseudothalogene NH₂ und CH₃: Durch Umsetzung von B₂O₃ mit B(N(CH₃)₂)₃ und B(CH₃)₃ im Bombenrohr erhält man in glatter Reaktion und mit sehr guter Ausbeute B₂O₃(N(CH₃)₂)₂ und B₂O₃(CH₃)₂.

W. FISCHER, Hannover: *Einiges zur Chemie der Seltenen Erden.*

Die Löslichkeit der meisten salzartigen Chloride in Salzsäure nimmt mit steigender HCl-Konzentration stark ab. Eine bemerkenswerte Sonderstellung nehmen die Chloride der Elemente der K-Reihe, also KCl, CaCl₂, ScCl₃ ein, wofür eine befriedigende Erklärung, die auch für das gleichartig sich verhaltende NH₄Cl treffen müßte, noch aussteht. Praktisch ist damit eine Möglichkeit der Trennung des Sc von Al, Y und den Lanthaniden gegeben, zumal Scandiumchlorid auch dann so gut wie vollständig in Lösung bleibt, wenn große Mengen eines begleitenden fallbaren Chlorids ausgeschieden werden; es wird in den Niederschlag nicht eingebaut. ThCl₄ verhält sich ähnlich wie ScCl₃. – Bei der chromatographischen Adsorption an Tonerde wird Y am wenigsten adsorbiert; im übrigen nimmt die Adsorption in der Reihenfolge La → Cp zu. Dies entspricht der Abnahme der Löslichkeit der Hydroxyde, z. B. bei basischer Fällung, in derselben Richtung, wobei Y allerdings wie gewöhnlich in der Nähe des Ho steht. Die chromatographische Adsorption ist ein komplexer Effekt, zusammengesetzt aus Austauschadsorption und Adsorption von Kation und Anion in äquivalenter Menge; die ungewöhnliche Stellung des Y in der Adsorptionsreihe ist daher nicht leicht zu klären. Bei dem Versuch, dies durch Sonderung und Untersuchung der Einzeleffekte zu erreichen, wird zunächst festgestellt, daß bei unvollständiger Fällung der Seltenen Erden in Form der Carbonate Y gleichfalls an eine ungewöhnliche Stelle zu stehen kommt; La erweist sich als schwerlösliches Glied, während Y etwa in der Nähe des Yb am löslichen Ende der Reihe steht. Wesentlich sind Arbeitsbedingungen, die eine Hydrolyse des entstehenden Carbonats möglichst ausschließen. Arbeitet man bei 0° und sehr langer Rührdauer, so werden ausgezeichnete Trennungsergebnisse (Trennfaktoren von z. B. 0.02 für La/Y) erreicht. Y, das in den meisten Yttererden-Gemischen den Hauptbestandteil darstellt, wird auf diese Weise zugleich mit den schwähestbasischen Erden schnell und endständig entfernt. Dy, Ho und Er lassen sich so leicht von Y befreien, wie sich auch Y durch Kombination mit anderen Methoden bequem von den schwähestbasischen Erden reinigen läßt.

H. HARTMANN, Braunschweig: *Über die Darstellung der Carbide Selenerer Erden.*

Die Carbide werden aus den sehr rein erhältlichen Cyanamiden durch thermischen Abbau gewonnen. Die sehr luftempfindlichen, goldgelben Krystalle entsprechen den Formeln La₂C₃ und Ce₂C₃. Der thermische Abbau der Cyanamide des Ca, La und Ce unter gleichzeitiger Druckmessung und Bestimmung des Gewichtsverlustes zeigt, daß in allen Fällen nur N₂ in die Gasphase abgegeben wird. Die Abgabe erfolgt jedoch bei Ca in einer Stufe, bei Ce zweistufig, bei La dreistufig. Zwischenstufen

sind Cyanid und Nitrid (La). Intermediär wird fein verteilter Kohlenstoff ausgeschieden, der in der Endstufe mit dem Nitrid reagiert. Die schonende Hydrolyse der Carbide führt zu CH_4 und C_2H_2 . Es liegen daher wahrscheinlich Mischcarbide vor, z. B. $\text{La}_4\text{C}_3 + \text{La}_2(\text{C}_2)_3$, von denen das erste bei der Hydrolyse CH_4 , das zweite C_2H_2 liefert. Bei der Hydrolyse von Ce_2C_3 tritt auch H_2 auf, wohl durch sekundäre Umsetzung von $\text{Ce}(\text{OH})_3$.

[VB 190]

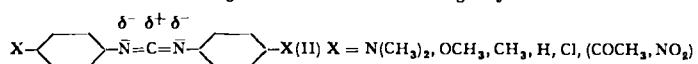
Universität Marburg

Chemisches Kolloquium am 23. 5. 1950

S. HÜNIG, Marburg: Über den Einfluß von Substituenten auf die Wasseranlagerung an aromatische Carbodiimide. (Nach Vers. mit G. Grinner¹).

Die Wasseranlagerung an Cyanamid als einfachstes Carbodiimid (I) $\text{H}-\bar{\text{N}}=\text{C}=\bar{\text{N}}-\text{H}$ wird sowohl durch H^+ - als auch OH^- -Ionen katalysiert, wobei der Angriff in saurer Lösung am N-, in alkalischer am C-Atom erfolgt²). Die Reaktion wird durch die nebenher verlaufende Dimerisierung erheblich gestört.

Dagegen läßt sich die Wasseranlagerung bei den aromatischen Carbodiimiden leicht verfolgen. Die Untersuchung symm. substituierter



Derivate ergibt genau den erwarteten Substituenteneinfluß: Je stärker basisch das dem betreffenden Carbodiimid zugrunde liegende Amin ist, desto langsamer erfolgt die Wasseranlagerung in alkalischer Lösung, da dann der δ^+ -Charakter des mittleren C-Atomes gegenüber dem angreifenden OH-Ion am stärksten abgeschwächt ist. Dadurch ergibt sich obige Substituentenordnung, die sich in saurer Lösung gerade umkehrt infolge des Protonenangriffes am Stickstoff. Lediglich die Dimethylamino-Gruppe fällt heraus, da sie ebenfalls ein Proton addieren kann und damit ihre Wirkung umkehrt. Das sich vom stark basischen Cyclohexylamin ableitende Carbodiimid zeigt den Effekt besonders stark: Es ist weitgehend alkalisabil und außerordentlich säurelabil.

Die Ergebnisse bestätigen die von Hammett³) aufgefundene Regel über die Wirkung von Kernsubstituenten auf Reaktionen in der Seitenkette.

Die Darstellung der Carbodiimide erfolgte nach bewährter Methode⁴). Jedoch führte die Aufarbeitung durch fraktioniertes Ausfrieren bis -70° zu wesentlich besseren Resultaten als die angegebene Vakuumdestillation. Zur Messung wurden die ausgesetzten Proben mit Kaliumcyanid umgesetzt, welches fast augenblicklich mit noch intaktem Carbodiimid das Hydrocyan-carbodiimid bildet⁵). Das überschüssige Cyanid wurde in Anlehnung an die Halogenbestimmung⁶) mit Quecksilber(II)-nitrat und Diphenylcarbazol als Indikator bestimmt. Die stark alkalibaren Carbodiimide mit $\text{X}=\text{COCH}_3$ und NO_2 ließen sich nicht messen, da ihre Hydrocyan-Verbindungen sehr stabile Hg-Komplexe bilden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

H. [VB 200]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

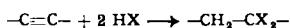
am 9. und 10. 1. 1950

U. HOFFMANN, Hüls: Über den Stand der katalytischen Acetylenchemie Anfang 1950.

Für das handhabungssichere Arbeiten mit Acetylen ist die Kenntnis seiner Zerfallsgrenzen unerlässlich. Unverdünntes Acetylen unter Normaldruck kann von 160° an zerfallen und detonieren. Demgegenüber lassen sich Gemische beispielsweise aus 72% Stickstoff und 28% Acetylen bei der genannten Temperatur auf 20 atü komprimieren ohne Zerfall selbst bei kräftigster Initiierung. Manche Synthesen mit Acetylen sind an höhere Partialdrücke und damit an das Arbeiten unter Druck gebunden (Reppé).

Man kann heute die katalytischen Acetylen-Reaktionen im wesentlichen in folgende Gruppen einteilen:

I. Totale Addition:



Der Addend ist eine Verbindung eines „Heteroatoms“ mit beweglichem Wasserstoff. Der Addend wird zweimal addiert, die Dreifachbindung aufgehoben, z. B.:

| Addend: | Endprodukt: |
|----------------------|----------------------------|
| H_2 | Athan |
| H_2O | Acetaldehyd |
| ROH | Diäther |
| RCOOH | Di-ester |
| HCl | Athyldendichlorid |
| NH_3 | Acetonitril + H_2 |

II. Partielle Addition:

Addition nur einer Molekül des Addenden. Erhaltung der Doppelbindung. Es resultieren Vinylverbindungen, Synthesen, Polyvinylverbindungen, z. B.:

¹⁾ Diplomarbeit Marburg 1950.

²⁾ Vgl. Zusammenfassung bei Hammett: Physical Organic Chemistry. New York 1940, 338.

³⁾ Ebenda S. 184–197.

⁴⁾ Zetsche u. Nürger, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 467 [1940].

⁵⁾ Geigy, DRP. 116563.

⁶⁾ Lang, Biochem. Z. 290, 289 [1937].

| A. Addend Heterogen | Endprodukt: |
|---------------------|--------------------|
| H_2 | Äthylen |
| ROH | Vinyläther |
| RCOOH | Vinylester |
| HCl | Vinylchlorid |
| Carbazol | Vinylcarbazol |
| NH_3 | Vinylthioäthyäther |

| B. Addend $\equiv\text{C}-\text{H}$ | Es resultiert eine neue C-C-Bindung. |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Phenol | $\text{Polyvinyloxybenzol (Reppé)}$ |

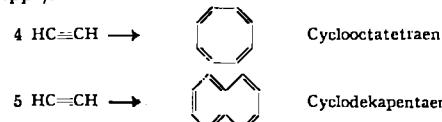
| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| $\text{CH}\equiv\text{CH}$ | $\text{Vinylacetylen (Nieuwland)}$ |
| $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ | $\text{Acrylnitril (Bayer)}$ |
| $\text{CO} + \text{ROH}$ | $\text{Acrylsäureester (Reppé)}$ |

III. Aromatisierung:

Aromatisierung des Acetylens zu Benzol weit unterhalb der bisher üblichen Temperaturen; daher Einheitlichkeit und hohe Ausbeuten (Reppé).

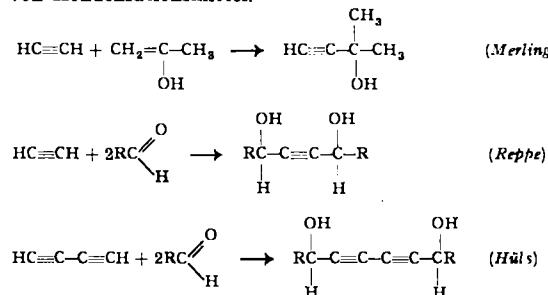


IV. Cyclisierung zu Cyclooctatetraen und Cyclodekapentaen (Reppé).

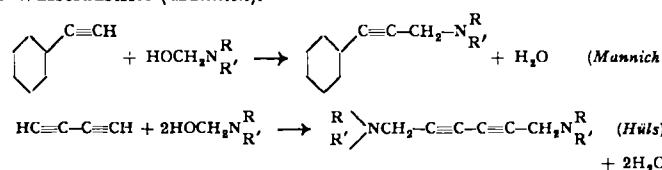


V. Äthinylierung:

Erhaltung der $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bindung}$; Wanderung der Acetylenwasserstoffe an die Carbonyl-Gruppe von Ketonen und Aldehyden (Reppé). Voraussetzung ist die Merlingsche Synthese, allerdings mit stöchiometrischer Menge von Kondensationsmittel.



VI. -C-C-Kondensation unter Aufrechterhaltung der $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bindung}$, z. B. Kondensation von Phenylacetylen mit Methylol-dialkylaminen unter Wasseraustritt (Mannich).



Diese Reaktionstypen werden für Acetylen, dessen Homologe und Abkömmlinge durchgesprochen. Die großen Fortschritte der katalytischen Acetylen-Chemie seit 1930 (II B–VI) wurden ermöglicht durch:
1) Arbeiten mit höheren Acetylen-Konzentrationen, d. i. unter Druck.
2) immer weitergehende Verfeinerung der Katalysatoren und Entdeckung neuer, besonders abgestimmter und präformierter Katalysatoren, z. B. Nickelverbindungen.
3) Kupfersalze bzw. Kupferacetylid im deutlich sauren oder alkalischen Bereich als Katalysatoren.

Zwischen Kohlenoxyd und Acetylen bestehen gewisse Reaktionsanalogien: Dem Stählerschen Ameisensäureester entspricht der Vinyläther Reppés; Kohlenoxyd neigt ebenfalls zur Aromatisierung (Hexaoxybenzolkalium). Der Gattermann-Kochschen Benzaldehyd-Synthese entspricht dann eine Synthese von Styrol aus Benzol und Acetylen und der Hopff'schen Synthese von Ketonen und Aldehyden aus Paraffinen und Kohlenoxyd entsprachen Olefine aus Paraffinen und Acetylen. Vor allem diese letzte Reaktion könnte einmal große Bedeutung erlangen, die heute noch nicht zu ermessen ist.

R. WENDLANDT, Langelsheim: Ammoniak-Verbrennung.

Fortschritte der Verfahrenstechnik und der Anschauungen über die Katalyse der Ammoniakoxydation werden behandelt. Es ist wenig bekannt, daß die Entwicklung der ersten von Ostwald benutzten Pt-Bandekatalysatoren auch nach Stilllegung der 1908 bei der Zeche Lothringen, 1915 bei den Chemischen Werken Lothringen, 1927/28 bei der Zeche Mt. Cenis angelauften Betriebe in weiteren von der F. Uhde K.-G. erstellten Anlagen (Ruhrchemie 1929, holländische Staatsmijnen 1931 bzw.