

3. Clausthaler Chemietag

Am 9. und 10. März 1951 fand im Chemischen Institut der Bergakademie der 3. Clausthaler Chemietag statt, zu dem der Vertrauensmann des Ortsverbandes Harz der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Prof. Dr. E. Pietsch, eingeladen hatte. Es nahmen insgesamt 109 Personen an der Tagung teil, bei dem Vortrag von Dr. E. W. Müller/Berlin mit Demonstrationen des Feldelektronenmikroskops stieg die Teilnehmerzahl auf über 200 an.

Die Tagung wurde von Prof. Pietsch eröffnet, der über die Arbeiten des Ortsverbandes im abgelaufenen Geschäftsjahr berichtete. Die Vortragsveranstaltungen des Ortsverbandes fanden jeweils zusammen mit dem Allgemeinen Kolloquium der Bergakademie Clausthal und dem Gmelin-Institut statt.

Über die Arbeiten des Gmelin-Instituts berichtete Prof. Pietsch dahingehend, daß es sich nunmehr nach Überwindung seiner Krise in normalen Arbeitsverhältnissen befindet. Im Rahmen eines 10-12-Jahresplanes wird das Gmelin-Handbuch abgeschlossen werden, wobei für das gesamte Werk einsehbar der noch zu schreibenden Ergänzungsbände als einheitlicher Literaturschlußtermin der 1. 1. 1950 festgesetzt worden ist. Mit der Bearbeitung der Ergänzungsbände wird, durch ERP-Mittel ermöglicht, sofort begonnen werden. Die Sacharchive des Instituts enthalten derzeitig etwa 890000 Archivkarten in der Ordnung, in der die Sachverhalte später im eigentlichen Gmelin-Handbuch angeordnet sind. Mit dem März d. Js. ist das Institut auf Grund vielfacher Wünsche dazu übergegangen, Literaturauskünfte¹⁾ im Abonnement zu geben. Bereits auf dem vorigen Chemietag hatte Prof. Pietsch über die Notwendigkeit einer Rationalisierung und Mechanisierung der Dokumentation berichtet. Dank der Bereitstellung von ERP-Mitteln ist es nunmehr möglich, das am Gmelin-Institut entwickelte Verfahren zur hollerithmäßigen Erfassung von Archivbeständen ab April 1951 in das experimentelle Versuchsstadium überzuführen. Die Arbeiten werden zusammen mit der Hollerith-Abteilung der Max-Planck-Gesellschaft in Göttingen vorgenommen.

Vorsitzender: Prof. Stranski

P. GÜNTHER, Karlsruhe: *Chemische Ultraschall-Wirkungen in Lösungen*.

Nachdem von A. Weißler²⁾ die Befunde von G. Schmid³⁾ und O. Rommel über die Depolymerisation von Polystyrol in Toluol-Lösung dahin ergänzt wurden, daß auch hier Kavitation stattgefunden hat, scheint es grundsätzlich keine echten chemischen Wirkungen im US-Feld ohne Kavitation zu geben. Somit ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1) Gleichzeitig mit den in der Gasblase zuweilen auftretenden Leuchterscheinungen verläuft dort eine homogene Gasreaktion nach Art der ionenchemischen Reaktionen. Das könnte gelegentlich, aber nicht allgemein, chemische US-Wirkungen erklären. Spektroskopische Untersuchung der Leuchterscheinung bietet die Möglichkeit, dabei vorkommende Anregungsstufen festzustellen. A. Henglein⁴⁾ zeigte, daß die Sonolumineszenz Xenon-gesättigten Wassers bequem photographiert werden kann. Die bei Sauerstoff-Zugabe während des Leuchtens entstehende Wasserstoffsuperoxyd-Menge ist mehrfach so groß wie bei irgend einer anderen Begasung mit geringerer Leuchterscheinung. Das Sonolumineszenzspektrum wird untersucht.

2) Nach Griffing⁵⁾ soll die Reaktion von der Erwärmung des Gasinhaltes der Blase infolge adiabatischer Kompression ausgehen und gegebenenfalls durch Energieübertragung auf die Flüssigkeitswand auf diese übergreifen. Dies wurde von A. Weißler⁶⁾ widerlegt.

3) Nach mehrfach⁷⁾ vertretener Ansicht soll das Zusammenschlagen der Blasenwände beim Verschwinden der Blasen die Ursache der chemischen Effekte sein. Die auftretenden hohen Impulsgrößen in sehr kleinen Bereichen könnten chemische Bindungen zerreißen. Wenn dies auch z. Tl. der Fall sein mag, steht dem als allgemeiner Erklärung entgegen, daß manchmal Reaktionen im US-Feld ausbleiben, deren Eintreten danach zu erwarten wäre (A. Henglein⁸⁾). Es scheint ein Einfluß des Lösungsmittels auf die chemischen US-Wirkungen in dem Sinne zu bestehen, daß ein hohes Dipolmoment sie begünstigt. Auch wäre die zuweilen festgestellte geringe Frequenzabhängigkeit der chemischen Wirkung so nicht zu verstehen, da die Häufigkeit der Bildung der Blasen und folglich auch deren Verschwinden von der Frequenz abhängig ist.

4) Man kann die chemische Wirkung mit dem Entstehungsakt der Blase verbinden, ebenso wie die Lumineszenz. Während des Aufreißen der Blase in der Zugphase der US-Schwingung (ca. 10^{-6} sec) wird zunächst ein geringer Gasdruck in ihr sein, der dem Überleben angeregter Zustände bis zur Abstrahlung günstig ist. Der Ordnungszustand der schnell entstandenen Flüssigkeitsoberfläche an der Blasenwand muß gegenüber einer statischen Oberfläche sehr verschieden sein. Buchwald⁹⁾

und König fanden beim Wasser bei schnell entstandenen Oberflächen Erhöhungen der Oberflächenspannung um mehr als 10%. Diese „pathologische“ Oberfläche ist labil, wird aber mit jeder Kavitation neu erzeugt. Die insgesamt während einer Beschallung gebildete ungeordnete Flüssigkeitsoberfläche ist sehr groß. Falls z. B. die Blase bis zum Iadius der stabilen Blase im Sinne der Formel von F. D. Smith¹⁰⁾ aufgerissen wird, so ergibt sich bei 300 kHz eine Oberfläche vom 10^{-5} cm². Würde je Zugphase nur eine Kavitation gebildet, entstünden in 1 h Beschallung $2 \cdot 10^4$ cm² Oberfläche je Länge einer stehenden Welle (5 mm in Wasser). Da sicher sehr viel mehr Kavitationen entstehen, und da auch beim Schwingen der stabil gewordenen Blase fortgesetzt neue Oberflächenschicht gebildet wird, ist die wirkliche Oberfläche viel größer. Es erscheint verständlich, daß solche stark gestörten Oberflächen chemisch sowohl als aktives Reagenz wie auch als Kontakt wirken können. Sind die Flüssigkeitsmoleküle Dipole, so sind auch elektrische Felder zu erwarten. Die Sonolumineszenz erscheint so als die Tribolumineszenz der Flüssigkeit, worauf schon Chambers¹¹⁾ unter Beziehung auf die Vorstellung einer quasikristallinen Raumgitterstruktur der Flüssigkeit hincies.

Gebert¹²⁾ fand, daß die Depolymerisation eines Pektinstoffes in wässriger Lösung im US-Feld bei stationärer Begasung quantitativ verstanden werden kann, falls je Zeiteinheit gleichviel Bindungen gelöst werden. Er zeigte weiterhin, daß auch die von A. Weißler gefundenen Abbau-Kurven für Hydroxyäthylcellulose in Wasser und für Polystyrol in Toluol so verständlich sind. Das könnte bedeuten, daß die immer neu entstehende, aktivierende Oberfläche der Kavitationsblasen während der Beschallungszeit an die meisten Molekülen einmal herankommt, ohne daß Diffusionswege der gelösten Molekülen notwendig werden. Der US würde im ursprünglich homogenen System also eine zweite Phase mit aktivierenden Grenzflächen erzeugen, die extrem groß wird, während durch das Entstehen und Verschwinden der Blasen sich für diese eine an nähernd stationäre Konzentration ergibt.

Aussprache:

M. Linhard, Clausthal: Ist man sicher, daß das Xe in der Flüssigkeit statistisch gleichmäßig verteilt ist? Muß man nicht in Betracht ziehen, daß es sich in „Strukturlöchern“ der teilweise geordneten Flüssigkeit schwarmartig sammelt und gerade das die Stellen sind, an denen die Flüssigkeit aufreißt. Dann wäre in den entstehenden Gasblasen sofort eine erhebliche Xe-Konzentration vorhanden. Vortr.: Um das zu bewirken, müßte die Anzahl der Gasmolekülen in den „Strukturlöchern“ mehrere Zehnerpotenzen betragen, d. h. es bestünden extreme Schwankungen in der Verteilung des gelösten Stoffes. Die räumlichen und die energetischen Verhältnisse in der Lösung dürften schwerlich zu einem so extremen Sachverhalt führen. J. N. Stranski, Berlin: Die angeführte Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Bläschenhalbmesser dürfte, wenn überhaupt vorhanden, zu vernachlässigen sein gegenüber den Abweichungen, die schnell erzeugte Oberflächen aufweisen. E. Pietsch, Clausthal: Es ist die weitgehend experimentell belegte Tatsache, daß Metallschmelzen beim Abkühlen bei gleichzeitiger Ultrabeschallung sich feinkörniger ausscheiden. Kann die Deutung durch Entstehung innerer pathologischer Oberflächen und der damit möglicherweise gegebenen Erhöhung der Keimzahl für den Kristallisationsvorgang versucht werden? Vortr.: In der Literatur wird die Vorstellung vertreten, daß es zu einer Vermehrung der Keimzahl durch Zerbrechen von Kristallen im frühesten Wachstumsstadium kommt.

R. BOCK, Hannover: *Trennung und Analyse der Seltenen Erden*.

Untersuchungen über die Trennung der Seltenen Erden werden durch den Mangel an genauen und schnellen Bestimmungsmethoden empfindlich erschwert; die Fortschritte in der polarographischen und spektrophotometrischen Analyse einzelner Erden ergänzen daher in erwünschter Weise die schon länger benutzten röntgenpektrographischen Verfahren sowie die häufig sehr nützliche Äquivalentgewichtsbestimmung. Für die Trennung ist es wesentlich, daß Cer über die vierte Wertigkeitsstufe, Sm, Eu und Yb durch Reduktion zu zweiwertigen Verbindungen recht gut entfernt werden können¹³⁾. Auch Yttrium läßt sich durch kombinierte Anwendung verschiedener Fällungsreaktionen verhältnismäßig leicht gewinnen. Zur Reinigung der anderen Seltenen Erden ist man aber auf Reaktionen mit sehr geringen Trennungseffekten angewiesen, so daß hier häufige und systematische Wiederholungen der Einzeloperationen erforderlich sind. Da die fraktionierte Kristallisation und Fällung zeitraubend und umständlich sind, geht man neuerdings möglichst zu Verfahren mit automatischer Wiederholung der Einzelstufen über. Gegenstromverfahren sind weniger geeignet, da sie Substanzgemische prinzipiell nur in zwei Teile zu zerlegen gestatten. Dagegen kann man auch komplizierte Gemische mit Hilfe der sog. „Gleichstromverfahren“ in die Einzelkomponenten aufspalten; diese Verfahren arbeiten zwar hinsichtlich der Zuführung der zu trennenden Stoffe diskontinuierlich, können aber bezügl. der einzelnen Trennungsoperationen kontinuierlich gestaltet werden. Die hierher gehörenden Methoden der Gleichstromverteilung zwischen nicht mischbaren Lösungsmitteln und der Chromatographie mit Ionenaustauschern haben für die Gewinnung reiner Erden große Bedeutung gewonnen. Da der Gesamttrennfaktor einer n-fach wiederholten Trennungsoperation gleich der n-ten Potenz des Trenn-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 226 [1951].

²⁾ A. Weißler, J. Appl. Phys. 21, 171 [1950].

³⁾ G. Schmid u. O. Rommel, Z. physikal. Chem. A 185, 97 [1939].

⁴⁾ A. Henglein, Diplomarbeit TH. Karlsruhe 1949.

⁵⁾ V. Griffing, J. Chem. Physics 18, 997 [1950].

⁶⁾ A. Weißler, J. Chem. Physics 18, 1513 [1950].

⁷⁾ Vgl. H. Keller, Kongreßbericht der Erlanger Ultraschalltagung 1949 (Verlag Hirzel-Zürich) S. 75 u. a.

⁸⁾ A. Henglein, I. c.

⁹⁾ E. Buchwald u. H. König, Ann. d. Physik (5), 23, 557 [1935]; 26, 659 [1936].

¹⁰⁾ F. D. Smith, Phil. Mag. (7) 19, 1137 [1935].

¹¹⁾ L. A. Chambers, Physik. Rev. 49, 881 [1936]; J. chem. Physics 5, 290 [1937].

¹²⁾ F. Gebert, unveröffentlicht (aus dem Inst. für physikal. Chemie d. TH. Karlsruhe).

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 375 [1950].

faktors der Einzeloperation ist, ist es gerade bei den hier vorliegenden Verhältnissen entscheidend wichtig, die Wirksamkeit der Trennungen zu ermitteln und möglichst günstige Systeme auszuwählen. Von einem brauchbaren Verfahren ist dabei zusätzlich zu fordern, daß es auch bei Änderungen der Konzentrationen oder des Mengenverhältnisses der Einzelkomponenten wirksam bleibt. Die Trennungen können häufig durch Dazwischenziehen von geeigneten Elementen oder durch Komplexbildung verbessert werden.

Aussprache:

M. Linhard, Clausthal: Wenn bei der fraktionierten Fällung mit NH_3 , die Vermeidung örtlicher Überschüsse wesentlich ist, dann könnte man das NH_3 in der Endlösung sehr gleichmäßig erzeugen, indem man lichtempfindliche Kobaltammine zusetzt und belichtet. Die neben dem NH_3 bei der Photozersetzung gebildeten Cooxyde könnten u. U. noch spezifische Adsorptionswirkungen ausüben. *G. Graue*, Clausthal: Thorium und Uran haben in organischen Lösungsmitteln einen guten Trenneffekt. Dazwischen steht das Element 91 Pa, das aus der Pechblende mit Thorium oder Zirkon abgetrennt wird. Es sollte möglich sein, es nun kontinuierlich abzutrennen.

J. Müller, Hannover: Über die Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Carbonat-Fällung.

Bei der Trennung eines natürlichen Yttererd-Gemisches nach den gebräuchlichen Methoden läuft das Y in der Nähe des Hf . Es wurde beobachtet¹⁴⁾, daß bei der fraktionierten Fällung der Yttererden als Carbonate sich das Y ungewöhnlicherweise beim Tm in die Reihe der Yttererden einordnet. Dadurch wird das Verfahren für die praktische Trennung der Yttererden sehr wertvoll.

Nachdem die günstigsten Arbeitsbedingungen durch Untersuchung der Carbonat-Fällung an einer künstlichen La-Y-Mischung festgelegt worden waren, wurde ein natürliches Yttererd-Gemisch nach dem bekannten Dreieckschema fraktioniert zerlegt, und zwar bis zu einer 8-stufigen Reihe. Es wurden bei jeder Einzeloperation 50 Mol % gefällt. Die erhaltenen Fraktionen wurden röntgenspektrographisch-photometrisch und durch Bestimmen der Äquivalentgewichte analysiert. In der 8. Kopffaktion wurden 5%, in der entsprechenden Endfraktion 93% Y gefunden. Es ergab sich, daß die Löslichkeit der Carbonate vom Sm bis zum Cp ansteigt und die Trennfaktoren im Gebiet Dy-Tm für zwei im Periodischen System benachbarte Elemente 1,2-1,5 betragen. Dadurch kann die Carbonat-Fällung auch bei der Trennung dieser Elemente voneinander gute Dienste leisten.

Vorsitzender: Prof. Werner Fischer

W. Harre, Hannover: Über die Trennung von Arsen, Antimon, Zinn und Germanium durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

G. Graue, Clausthal: Neue elektrochemische Methoden in der Analyse.

Elektrochemische Methoden erleichtern die Verfolgung analytischer Reaktionen bzw. die Feststellung ihres Endpunktes wesentlich. Die Reaktionen selbst erfolgen aber bisher rein chemisch durch Zusatz von Maßlösungen. Sie können aber nach Oelsen in einer Reihe von Fällen gleichfalls elektrochemisch vorgenommen werden, da durch 96500 Coulomb z. B. ein Äquivalent Lauge oder Säure gebildet werden kann. Es erübrigt sich dann die Herstellung von Maßlösungen. Die elektrolytische Bildung einer Titrierlösung geschieht in einem einfachen Glasrohr, das durch eine Kolloidummembran gegen die Analysen-Lösung abgeschlossen ist und ein Leitsalz, wie etwa Natriumsulfat, enthält. Die für die Titration erforderlichen Ionen wandern mit dem Strom von einer Kohleelektrode durch die Membran zu einer Platinelektrode in der Analysenlösung. Die Konzentration dieses elektrolytischen Titrierstroms kann mit der Stromstärke in weiten Grenzen verändert werden. Die verbrauchte Menge ergibt sich aus Stromstärke mal Zeit.

Durch Zusatz eines Leitsalzes zur Analysenlösung wird nicht nur der Ablauf der Reaktion nach dem Faradayschen Gesetz ermöglicht, sondern auch die Empfindlichkeit der potentiometrischen Anzeige auf ein Vielfaches gesteigert, so daß sehr kleine Mengen erfassbar werden. Die Steigerung der Empfindlichkeit hat freilich zur Folge, daß bisher nicht beachtete Fehlerquellen, z. B. Kolloide, ausgeschaltet werden müssen. Dann ist es möglich, in der Serienanalyse Säuren, wie z. B. Salzsäure, bis zu 0,018 mg in 100 cm³ oder in organischen Substanzen und im Eisen Schwefel bis zu 0,02 mg in wenigen min quantitativ zu erfassen. Auch Laugen können so titriert werden.

Für die Mikrobestimmung von Kohlenstoff konnte durch Ermittlung des richtigen Potentialbereichs auf der Grundlage der Absorption von Kohlensäure an Baryt eine potentiometrische Titrationsmethode entwickelt werden. Sie gestattet es, niedrige Kohlenstoff-Gehalte im Eisen mit einer Genauigkeit von 0,002% zu erfassen oder in organischen Substanzen bis herab zu 0,05 mg. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit erscheint möglich. Die Dauer der Bestimmung beträgt in der Serie ca. 6 min.

Die elektrolytische Titration erfordert eine sehr konstante Stromquelle. Man kann aber auch den Titrierstrom im Analysengefäß selbst bilden, wenn man in das Diaphragma eine Lösungselektrode, z. B. aus Zink, bringt und gegen eine Platinnetzelektrode in der Analysenlösung kurz schließt. In dieser galvanischen Kette wandern dann Zink-Ionen durch das Diaphragma zur Kathode, möchten sich dort niedern.

¹⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 413 [1950].

schlagen, werden aber momentan von der Säure gelöst, wobei (atomarer) Wasserstoff entsteht, wenn er nicht sofort zur Reduktion von Ionen höherer Oxydationsstufe (z. B. Kaliumpermanganat) verbraucht würde. Derartige Reduktionsreaktionen entsprechen nur dann quantitativ dem Faradayschen Gesetz, wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind; die Oberfläche der Kathode muß groß genug sein, der Katalyt darf keine Nebenreaktionen geben wie die Entwicklung von Chlor aus salzsaurer Lösungen und vor allem muß in der Lösung ein unedleres Element, z. B. Eisen (II)-Ionen, in starkem Überschuß als Katalysator vorhanden sein. Die zu reduzierenden Ionen brauchen dann nicht selbst zur Kathode zu wandern, sondern werden auch in entfernteren Teilen der Lösung durch intermediär reduzierte Eisen-Ionen reduziert. Bisher wurde nach dieser Methode die quantitative Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin in Stahlproben durchgeführt.

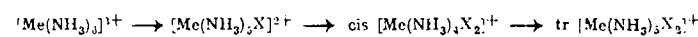
H. Hartmann, Braunschweig: Über die Elektrolyse von Vanadin, Niob- und Tantal-Oxyd in Phosphatschmelzen.

Beim Vanadin bildet sich in Schmelzen, die aus Meta-Phosphat und Vanadin-V-oxyd bestehen, das Phosphid VP als ausschließliches Kathodenprodukt. Die Entstehung des Phosphids wird auf eine Umsetzung von an der Kathode entstandenem Phosphin mit Vanadin(III)-oxyd zurückgeführt. Das Phosphin entsteht unter Mitwirkung des in der Schmelze noch vorhandenen Wassers. Wird in der Schmelze das Verhältnis Na_2O zu $\text{P}_2\text{O}_5 > 1$ vergrößert, so erhält man an der Kathode Vanadin(III)-oxyd in guter Stromausbeute und schön kristallin. Schmelzen aus Pyrophosphat und Vanadin(V)-oxyd führen bei Stromdichten über 0,1 A/cm² zum Vanadin(II)-oxyd. Die Abscheidung von Metall gelang in keinem Fall, auch dann nicht, wenn den Schmelzen Alkalihalogenide zugesetzt wurden. Niob- und Tantalsäure in Phosphatschmelzen ergeben unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze nur die Phosphide NbP bzw. TaP . Niedere Oxyde wurden hier als Kathodenprodukte nicht erhalten, weil sie anscheinend in der Schmelze gut löslich sind. Die Schmelze selbst wird zur blauen 3-wertigen Stufe von Niob bzw. Tantal reduziert.

Vorsitzender: Prof. Hartmann

M. Linhard, Clausthal: Lichtabsorption von Komplexbildungen.

Die niederen Banden I und II ($\log \varepsilon \sim 2$) der Co^{3+} und Cr^{3+} -Komplexe haben, bei nur einer Art von Liganden, trotz ihrer Lage in sehr verschiedenen Spektralbereichen, fast gleiche Form, Höhe und gegenseitigen Abstand, wenn man sie nach dem energieproportionalen Wellenzahlenmaßstab darstellt. Sie werden Elektronenübergängen in der mehr (Co) oder weniger (Cr) vollkommen ausgebildeten Edelgaszwischenschale zugeschrieben. In den II Halogeno-pentammin-Komplexen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_5\text{Hg}]^{2+}$ wandern beide, in der Reihe II^g - F → Cl → Br → I zunehmend, unter ungefährer Beibehaltung ihres gegenseitigen Abstandes nach Rot. Während II hierbei anscheinend einfach bleibt, spaltet I auf der kurzwelligen Seite ein Nebenmaximum Ib ab, das stets bei der Wellenzahl der Bande I von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ verbleibt. Bei Einführung mehrerer negativer Liganden X^- in den Komplex ($X^- = \text{Hg}^-, \text{N}_3^-, \text{Fettsäurereste}^-, \text{NCS}^-, \text{NO}_2^-$) ergibt sich als allgemeine Verschiebungsregel für I:



In den trans-Diacido-Komplexen beträgt die Verschiebung etwa das Doppelte wie in den Monacido-Komplexen; die cis-Diacido-Komplexe nehmen eine Mittelstellung ein. Das gilt auch für die Nitro-Komplexe (NO_2^-), deren Banden ausnahmsweise nach Violett wandern. Die Bande I der trans-Diacido-Komplexe ist besonders deutlich in zwei Maxima Ia und Ib aufgespalten, wobei Ib wiederum unter I der Luteosalze liegt. Diese Regeln leisten gute Dienste für die Konfigurationsbestimmung von Komplexen des Typs $[\text{MeA}_2\text{X}_2]$. Die starke Aufspaltung von I in trans-Diacido-Komplexen ist analog jener, die F. E. Ilse für den Übergang der oktaedrischen Symmetrie von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in die zwar weniger symmetrische, aber immer noch hohe und stark ausgeprägte tetragonale von trans $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+}$ quantenmechanisch berechnete. Die Berechnung zur Übertragung der qualitativen Ergebnisse dieser Rechnungen an Anlagerungskomplexe auf mehr oder weniger vollkommene Durchdringungskomplexe wird durch zahlreiche Analogien im spektrographischen und chemischen Verhalten solcher Verbindungen wahrscheinlich gemacht.

Aussprache:

H. L. Schäfer, Frankfurt/Main: Zwischen elektrostatischem und Durchdringungskomplex scheint nach Vortr. in den Spektren ein wesentlicher Unterschied nicht feststellbar. Darauf deuten auch Befunde von Joos hin, der bei tiefen Temperaturen Absorptionsspektren von kristallisierten $\text{Cr}^{(III)}$ -Komplexsalzen untersucht und feststellte, daß das Chrom-Dublett bei allen untersuchten Typen mehr oder weniger stark verschoben durch eine Art Stark-Effekt der Liganden auftaucht. Eine Ausnahme bilden die Komplexe mit Rhodanato- bzw. Cyano-Liganden. Hier erscheint ein stärkerer kovalenter Bindungsbeitrag gegeben. Es erscheint mir wichtig, weitere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen über die Lichtabsorption von Komplexsalzen vorzunehmen. Die Frage, wie weit es berechtigt ist, eine Übereinstimmung zwischen Lösungsspektrum und Absorptionsspektrum eines Kristalls als gegeben anzunehmen, ist berechtigt, da in Lösung einzelne Ionen vorliegen, die absorbieren, wogegen im Kristall zusätzlich das Madelungssche Gitterfeld hinzukommt, über dessen Einfluß auf die Terme nicht ohne weiteres etwas ausgesagt werden kann. Doch dürfte dieser Gittereinfluß in erster Näherung als klein anzusehen sein. Darauf

deuten unsere Befunde an Lösungen von $TiCl_3$ und dem Cs-Ti(III)-Alaum hin, in denen Hexaaquo-Ti(III)-Ionen vorhanden sind und wo wir eine Übereinstimmung der Lage des Absorptionsmaximums fanden. Rehberg und Schlossmacher haben Lösungen und Kristalle von Ni-Salzen untersucht. Sie fanden nur geringe Differenzen zwischen den Lagen der Absorptionsmaxima in der Größenordnung von wenigen m μ .

H. SPANDAU, Braunschweig: *Assoziation und Solvation in organischen Lösungssystemen¹⁵⁾.*

Auf Grund von Dialysemessungen in organischen Lösungssystemen wird versucht, den Verteilungszustand gelöster Stoffe in sehr verdünnten Lösungen aufzuklären. Als Lösungsmittel dienten die stark polaren Solventien Wasser, Äthanol und Dioxan sowie das unpolare Benzol. In den polaren Lösungsmitteln finden in dem untersuchten Konzentrationsgebiet ($c < 0,1$ molar) nach kryoskopischen Messungen keine Assoziationen statt. Nach den Dialyseversuchen sind unpolare gelöste Stoffe in diesen Solventien auch nicht solvatisiert, während polare gelöste Substanzen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Solvation zeigen.

Im unpolaren Solvens Benzol ergeben die Dialyseversuche, daß weder unpolare noch polare gelöste Substanzen solvatisiert sind. Hier wird lediglich beobachtet – in Übereinstimmung mit kryoskopischen Messungen –, daß stark polare gelöste Verbindungen, vor allem organische Säuren, Alkohole und Phenole, im untersuchten Konzentrationsgebiet (0,01–0,06 molar) bereits beginnen, Eigenassoziate zu bilden.

H. HOCK und F. DEPKA, Clausthal: *Autoxydable Kohlenwasserstoffe, insbes. Diensynthesen mit molekularem Sauerstoff*. (Vorgetr. von F. Depke).

Die Bildung von Hydroperoxyden durch Autoxydation von Kohlenwasserstoffen mit nicht-konjugierten Doppelbindungen findet eine Parallele in der gleichartig verlaufenden Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid nach dem Schema der sog. „substituierenden Addition“. Aus den Verbrennungswärmen der Hydroperoxyde geht einwandfrei ihre Stellung als erste Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe hervor.

Bei konjugierten Doppelbindungen bilden sich bei der Autoxydation primär stets Endoperoxyde nach dem Schema der Diensynthese. Das Grundskelett der Endoperoxyde wird als Dihydroperfuran (I) bezeichnet. Kohlenwasserstoffe dieser Art, also allgem. 1,3-Diene, werden nach der Natur der konjug. Doppelbindungen unterteilt: rein olefinisch (A), rein aromatisch (B) und olefinisch-aromatisch (C).



Typ A gibt bei normaler Autoxydation fast nur polymerisierte Peroxyde. Aus 1,3-Cyclohexadien wurde auch das kristallisierte monomere Endoperoxyd vom Fp. 83° isoliert.

Zum Typ B gehören allgem. die sog. Photooxyde der Acene.

Beim Typ C wird bei der Diensynthese mit Sauerstoff das aromatische System aufgehoben. Daher sind die Endoperoxyde instabil und lagern sich leicht unter Rückbildung des Benzol-Ringes um. Je nach Konstitution und Arbeitsbedingungen entstehen polymere Ketten- bzw. Ringperoxyde, Ketone oder – mit Lauge bzw. Säure – Laetone. Von diesem Typ wurden Dialin, Methyldialin, Inden und zuletzt Methylstyrol untersucht und größtenteils die definierten Peroxyde isoliert.

Charakteristisch ist das Verhalten des Peroxydsauerstoffs in den drei monomeren Endoperoxyd-Typen bei schonender thermischer Behandlung. Bei A verbleibt der Sauerstoff unter Umlagerung in der Moleköl, bei B wird er wieder vollständig abgespalten, und bei C tritt hälftige Dissoziation ein, d. h. ein Atom bleibt in der Moleköl.

Aussprache:

W. Kimpel, Uerdingen: Welche Möglichkeiten bestehen zur analytischen Erfassung der Endoperoxyde? Vortr.: Außer der Verbrennung kann man z. B. mit Jodwasserstoffsäure titrieren, jedoch verläuft die Reaktion bei Endoperoxyden sehr viel langsamer als bei Hydroperoxyden und man erhält infolge der Sekundärreaktionen nur je nach Konstitution der Endoperoxyde 40–70% des theoretisch berechneten Wertes an aktivem Sauerstoff. W. Kimpel: Bei der von Ihnen gefundenen Säurespaltung von z. B. Cyclohexenhydroperoxyd soll Adipinaldehyd als Zwischenprodukt auftreten. Ist dieser gefaßt worden? Vortr.: Der Dialdehyd selber nicht, wohl aber einerseits Adipinsäure als Oxydationsprodukt und andererseits Cyclopentenaldehyd durch Wasserabspaltung aus dem Dialdehyd oder sofort aus dem Enol. A. Dahme, Clausthal-Zellerfeld: Sind die Bildungswärmen gemessen worden und wurde eine Energiebilanz aufgestellt? Vortr.: Eine Energiebilanz wurde nicht aufgestellt für die Autoxydation selber. Es wurden nur die Verbrennungswärmen gemessen, aus denen sich die Bildungswärmen ergeben. Hartmann, Braunschweig: Wie wurden die Peroxyde hergestellt? Vortr.: Die Autoxydation geschah durch Durchleiten von getrocknetem Sauerstoff durch den Kohlenwasserstoff bei Temp. zwischen 30 und 80° und während 20 bis 250 h je nach Kohlenwasserstoff. Man kann auch in geschlossener Apparatur mit Sauerstoff schütteln. Hartmann: Wie hoch ist die Ausbeute? Vortr.: Die Ausbeuten an autoxydierten Kohlenwasserstoffen liegen zwischen 2 und 40%. Hartmann: Sind die Substanzen explosiv? Vortr.: Die Hydroperoxyde und monomeren Endoperoxyde sind kaum explosiv. Die polymeren Ketone und bes. die polymeren Olefinperoxyde verbrennen dagegen schon in kleinen Mengen explosionsähnlich in der Flamme oder bei plötzlicher starker Überhitzung. Borchert: Welche Rolle spielen org. Peroxyde bei der Assimilation? Vortr.: Es ist als sicher anzusehen, daß nicht nur H_2O_2 , sondern auch organische Peroxyde bei der Assimilation und anderen Vorgängen in der Pflanze eine Rolle spielen, jedoch liegen noch keine einwandfreien Beweise vor.

¹⁵⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Monographie 63 zur Angew. Chem. und Chem.-Ing.-Technik, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. Siehe auch diese Ztschr. 63, 43 [1951], H. Spandau: „Teilchengewichtsbestimmung organischer Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode“.

Samstag, 10. März 1951

Vorsitzender: Prof. Suhrmann

E. W. MÜLLER, Berlin: *Beobachtung adsorbiert Schichten und einzelner Moleküle mit dem Feldelektronenmikroskop* (mit Demonstrationen und Schmalfilm)¹⁶⁾.

H. BOERSCH, Braunschweig: *Objektänderung durch die Bestrahlung im Elektronenmikroskop*.

Es häufen sich Arbeiten über die Veränderung der Objekte durch die Bestrahlung im Elektronenmikroskop. Diese Beobachtungen sind besonders für die Beurteilung der Aussichten bedeutungsvoll, die man an eine instrumentelle Weiterentwicklung des Elektronenmikroskops bis zur Auflösung der Atomabstände im festen Zustand knüpft. Die Kenntnis der Objektveränderung durch die Beobachtung selbst ist entscheidend, ob es sinnvoll ist, die instrumentelle Weiterentwicklung zu höherem Auflösungsvermögen weiterzutreiben.

Es wurde versucht, einen Einblick in die Elementarvorgänge zu gewinnen, die für die Abbildung eines Atoms bzw. für seine Dislokation durch die Bestrahlung maßgebend sind. Leider sind die Anregungsfunktionen der Elektronenterme auch einfachster Moleküle, die zu einer Dissoziation führen, für die relativ hohen Energien der Elektronenmikroskopie unbekannt. Es wurde versucht, die Streuung am Kern, die ja auch mit einer Impulsübertragung verbunden ist für die Dissoziation verantwortlich zu machen, unter der Annahme, daß es zu einer Dissoziation kommt, wenn die auf den Kern übertragene Energie größer ist als die Bindungsenergie. Mit Hilfe der Rutherfordsehen Streuformel kann abgeschätzt werden, mit wieviel Elektronen das Atom im Mittel beschossen werden kann, ohne daß die Moleköl zerfällt. Andererseits ergibt sich aus schwankungs-theoretischen Betrachtungen die Zahl der Elektronen, mit denen das Atom prinzipiell mindestens beschossen werden muß, damit es abgebildet wird. Diese Menge ist umgekehrt proportional dem Quadrat des Bildkontrastes und daher abhängig von der Ordnungszahl des Atoms und der Art der Kontrastbildung (Streuabsorption, Phasenkontrast- und Dunkelfeld-Verfahren).

Es zeigt sich, daß die leichten Atome der organischen Chemie nach dem üblichen Verfahren der Streuabsorption nicht abgebildet werden können, da sie schon vorher durch die Bestrahlung disloziert werden. Falls es gelingt, das Phasenkontrast- bzw. das Dunkelfeld-Verfahren bis an die theoretische Grenze zu entwickeln, sollte unter den gewählten Voraussetzungen eine Abbildung von leichteren Atomen möglich sein. Einschränkend muß jedoch auf die Voraussetzungen hingewiesen werden, wonach als Beispiel für die Bindungsenergie die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs oder ähnlicher Moleküle gewählt wurde. Im allgem. sind die betreffenden Energien z. B. für die vor allem interessierenden Fehlstellen und Zwischengitterplätze des festen Körpers weit geringer, wodurch die Wahrscheinlichkeit ihrer Beobachtung entsprechend herabgesetzt wird. Außerdem wurde in diesen Überlegungen noch nicht die Anregung von Elektronentermen berücksichtigt, die auch zur Dissoziation führen können.

Vorsitzender: Prof. Günther

I. N. STRANSKI, Berlin: *Die erzwungene Kondensation. Das Verhalten der Modifikationen des Arseniks¹⁷⁾.*

Die polymorphen Modifikationen des Arseniks (Arsenolith und Claudetit) weichen in ihrem Verhalten ab von der Regel der Unüberschreitbarkeit des Umwandlungspunktes bei Temperaturerhöhung, von der Ostwaldschen Stufenregel und von der Regel, wonach die bei höheren Temperaturen stabile Modifikation die größere Keimbildungshäufigkeit besitzt. Die Erklärung wurde gesucht und gefunden in der Verschiedenheit der Bausteine in beiden Modifikationen.

Während die Struktur des Arsenoliths bereits bekannt war, konnte inzwischen auch die des Claudetits ermittelt werden. Letztere weist tatsächlich eine durchgehende Hauptvalenzbindung innerhalb ganzer, den Kristall durchsetzenden Netzebenen auf. Eine claudetit-ähnliche Struktur hat auch das glasige As_2O_3 . Claudetit bildet sich nur in Gegenwart von Wasser. Nunmehr gelang es, ein Hydrat des Arseniks herzustellen, und zwar oberhalb 130° C.

Die Verdampfung und Kondensation des Claudetits ist mit einer Aktivierungsenergie verbunden, die größer ist als die Verdampfungswärme. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Claudetits fällt daher bei allen Temperaturen bedeutend kleiner aus als die des Arsenoliths. Damit hängt auch der Effekt der erzwungenen Kondensation zusammen, indem wohl die Kondensationsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert werden kann durch vorangehende Stöße der Gasmoleküle an einer hocherhitzten (Draht-)Wand, während die Verdampfungsgeschwindigkeit des erzwungenen Kondensats hierbei unverändert bleibt.

Die Überführungsmethode ergibt beim Arsenolith unter Umständen bedeutend höhere Werte an verdampfender Substanz, als sie dem Dampfdruck größer Kristalle entsprechen würden. Dieses Ergebnis wird mit dem erhöhten Dampfdruck der beim Verdampfen sukzessive verschwindenden bzw. stark gestörten Kristallehen in Zusammenhang gebracht.

Aussprache:

E. Pietsch, Clausthal-Zellerfeld: Gibt es eine Grenzlänge des Schiffchens, jenseits der kein Gleichgewichtszustand mehr erreicht werden kann, d. h. jenseits der die Rückkondensation nicht mehr realisierbar ist? Vortr.: Bei den Verdampfungsgeschwindigkeiten am Arsenolith, gemessen mit Hilfe der Überführungsmethode bei konstanter Gasüberleitungsgeschwindigkeit und konstanter Temperatur (Strömungsgeschwindigkeit

¹⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 582 [1950]; 63, 32, 127 [1951].

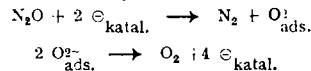
¹⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127 [1951].

1 cm³/sec. Temp. 150–250 °C) ergibt sich nach Versuchen von *Winkler* ein Maximum bei einer Schiffchenlänge von etwa 9 cm, wobei dieser Wert bedeutend höher liegt als einer Sättigung des Gases an Arsenik-Dämpfen entsprechen würde.

R. SUHRMANN, Braunschweig: *Methoden zur Untersuchung des Adsorptionszustandes von Fremdmolekülen an leitenden Oberflächen.*

Bei der heterogenen Katalyse wird mindestens eine Molekülart durch die Adsorption an der Oberfläche des Katalysators aktiviert, d. h. so verändert, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion gegenüber der in homogener Phase eine Erniedrigung erfährt. Die Untersuchung des Adsorptionszustandes von Fremdmolekülen an Oberflächen ist daher von besonderer Bedeutung für die Erforschung der Kontaktkatalyse.

Für die Ermittlung der Verteilung der adsorbierten Molekülen an der Oberfläche elektrisch leitender Stoffe und ihrer Veränderung durch die Adsorption sind die Elektronenemissions-Eigenschaften des Adsorbens besonders aufschlußreich, denn sie selbst werden in hohem Maße durch wenige adsorbierte Moleküle charakteristisch beeinflußt. Um dies zu zeigen, wird zunächst die Veränderung der Elektronenaustrittsarbeit des Adsorbens durch adsorbierte Moleküle, besprochen, aus der sich die Möglichkeit ergibt, die Besetzungsichte mit Fremdmolekülen und die verschiedenen dichten Verteilung auf verschiedenen Kristallflächen desselben Stoffes zu ermitteln. Die Veränderung der adsorbierten Moleküle und die hierdurch bedingte Erniedrigung der Aktivierungsenergie wird am N₂O-Zerfall an Platin- bzw. Goldkatalysatoren in Zusammenhang mit ihrer Elektronenaffinität und deren Veränderung durch adsorbierte N₂O-Moleküle behandelt. Für den N₂O-Zerfall ergibt sich hieraus der Mechanismus:



($e^-_{\text{katal.}}$ = Elektron des Katalysators) (vgl. hierzu auch die Untersuchungen von *C. Wagner* über den N₂O-Zerfall an Zinkoxyd, *J. Chem. Physics* 18, 69 [1950]). Schließlich wird die Bestimmung von Oberflächenmolekülen durch Ermittlung der spektralen Elektronenemissionskurve an folgendem Beispiel gezeigt: Benzol reagiert nicht mit einer reinen Kaliumoberfläche. Wird jedoch durch Benzol-Dampf in Gegenwart von Kalium eine Glimmentladung geschickt, so zeigt die spektrale Elektronenemissionskurve der Kaliumoberfläche das Emissionsmaximum der Kalium-Diphenyl-Additionsverbindung. Bei der Glimmentladung sind also Phenyl-Radikale entstanden, die sich an der Kalium-Oberfläche zur Diphenyl-Additionsverbindung vereinigten. Der entstandene Wasserstoff macht sich durch die Veränderung der Strom-Spannungscharakteristik bemerkbar.

A. SCHNEIDER, Göttingen: *Über eine Oberflächenreaktion von Aluminiummonofluorid mit Eisen.*

Gasförmiges Aluminiummonofluorid – Bildungstemperatur 850–980 °C – reagiert zwischen 750 und 1000 °C an Eisenoberflächen unter Disproportionierung (3 AlF – 2 Al + AlF₃), wobei Aluminium leicht in Eisen eindiffundiert. Die auf solche Art gebildeten Diffusionsschichten werden mit Hilfe von Mikrohärtemessungen untersucht und der Einfluß der Bildungstemperatur des AlF sowie der Temperatur der Oberflächenreaktion auf die Ausbildung der Schichten bestimmt. Bei mittleren Reaktionstemperaturen werden glatte Oberflächen mit erheblicher Härte (700 kg/mm²) erzeugt, die außerdem einen bemerkenswerten Korrosionswiderstand aufweisen. Diese Eigenschaften lassen sich im wesentlichen auf die Bildung einer an der Grenze Gas-Metall liegenden Diffusionszone zurückführen, die der geordneten Phase Fe₃Al entspricht. Das Verfahren ist grundsätzlich übertragbar auf analoge Reaktionen zwischen Metalloberflächen mit flüchtigen, endothermen Verbindungen (AlCl, SiO u. a.).

H. BORCHERT, Clausthal: *Zur Geochemie des Kohlenstoffs¹⁸.*

Der „kleine Kreislauf“ des Kohlenstoffs: Atmosphäre – Assimilation – Atmung – Verwesung – Atmosphäre wurde nach Zahlen von *W. Noddack* u. a. in einem Diagramm von *K. Kalle* quantitativ dargestellt. Der „große Kreislauf“ des Kohlenstoffs in der Lithosphäre erforderte dagegen wesentliche Korrekturen.

V. M. Goldschmidt berechnete den Stoffumsatz je cm² Erdoberfläche im Laufe der Erdgeschichte. Die Überprüfung durch *C. W. Correns* läßt die Folgerung zu, daß 190 kg Eruptivgesteine in 184 kg Tonschiefer, 27 kg Sandstein, 13,6 kg Kalk und 5,4 kg Dolomit zerfallen sind. Das entspricht je cm² Erdoberfläche einem Schichtstoß von 700 + 100 m Tonschiefern und Sandsteinen sowie 50 + 20 m Kalken und Dolomiten. Für die „10-Meilen-Erdkruste“ (– 16 km) rechnete man mit Anteilen von 5% Sedimenten und 95% Eruptiva, wobei die „kristallinen Schiefer“ zu den Eruptivgesteinen gezählt wurden. Der tatsächliche Aufbau wurde in Grenzwerte einzufangen versucht mit Mittelwerten entspr. einer Beteiligung von 0,870 km Sedimenten, 7 km kristallinen Schiefern, 7 km sauren palingenen Eruptivgesteinen und 1,13 km Basalten und deren Differentiaten. Als kohlige und bituminöse Substanz sind in den Sedimenten 633 g C je cm² Erdoberfläche fixiert, wovon etwa 1 g/cm² – 5 Billionen t als Kohle und Erdöl gewinnbar ist. Der Anteil des Carbonatkohlenstoffs, einschließlich des Kalkgehalts toniger und sandiger Sedimente ist im Mittel 2340 g. Berücksichtigt, daß der Kohlenstoffkreislauf erst im Laufe der Erdgeschichte seine heutige Intensität erreicht hat, enthielten 7 km kristalline Schiefer ursprünglich 8000 g/cm² Kohlenstoff.

¹⁸) Erscheint ausführlich mit eingehender Begründung der gegebenen Zahlen voraussichtlich in der *Geochimica Acta*.

Der heutige Mittelwert dürfte mit 1960 g angesetzt werden können. Die mengenmäßig ausschlaggebende Mobilisation des Kohlenstoffs in Form von CO₂ tritt beim Übergang von epizonalen kristallinen Schiefern (Kalkschiefer und Kalkphyllite) in Gesteine der Mesozone bei stärkerer Erhöhung von Temperaturen und Drucken ein. Jährlich werden durch solche Prozesse der Regionalmetamorphose 6,04 γ aus der Lithosphäre wieder in die Atmosphäre zurückgesandt. Hinzu kommen 0,16 γ, die durch Kontaktmetasomatose wieder befreit werden. Bei Wiederaufschmelzungsprozessen werden 1,4 γ aus Vulkanen ausgestoßen oder erreichen die Erdoberfläche als Mofetten und Kohlensäuerlinge, während in 7 km sauren Eruptivgesteinen 567 g C zurückbleiben. 1,13 km juvenile basaltische Eruptiva enthalten durchschnittlich 33 g C, während im Rahmen von basaltischem Vulkanismus jährlich 0,1 γ C je cm² Erdoberfläche in die Atmosphäre ausgehaucht werden.

Für ursprüngliche C-Gehalte auch der tieferen Erdkruste sprechen die Diamantvorkommen in den Kimberlit-Schloten Südafrikas und Bestimmungen von *W. Noddack* mit Durchschnittsgehalten der Steinmeteoreiten von 0,039% C und der Eisenmeteoreiten mit 0,034% C.

Im „großen Kreislauf“ werden aus der Lithosphäre jährlich 7,7 γ mobilisiert. Die Bindung von C in der Gesteinshülle beträgt 1,3 γ als kohlige und bituminöse Substanz. Vorherrschend ist der Anteil von Carbonatkohlenstoff; nach *V. M. Goldschmidt* gegenwärtig 30 γ. Bezogen auf den Durchschnitt von 10⁹ Jahren, auf den auch die oben gegebenen Zahlen umgerechnet sind, ergibt die Bindung als Carbonat einen Anteil von 7,5 γ je cm² Erdoberfläche.

Die wichtigste Kohlenstoff-Bindung der Lithosphäre vollzieht sich als Kalkausscheidung in warmen Flachmeeren.

Der „kleine Kreislauf“ des Kohlenstoffs mit 8530 γ Umsatz, ebenso wie der „große Kreislauf“ mit rd. 8,3 γ erscheinen in sich bemerkenswert ausgewogen. Gestört werden die geochemischen Prozesse „momentan“ durch die Industrialisierung, die etwa 350 γ bei der Verbrennung von Kohle und Erdöl und rd. 2 γ bei der Zementfabrikation wieder in die Atmosphäre schiekt. Die Pflanzenassimilation dürfte diesen Überschuß leicht bewältigen können, zumal der Gesamt-CO₂-Gehalt der Atmosphäre – auch im Austausch mit der marinen Kohlensäure – beachtlich konstant zu sein scheint.

Aus der fortschreitenden Bindung von Kohlenstoff in der Lithosphäre hat *W. Noddack* gefolgert, daß das organische Leben nur noch etwa 250 Millionen Jahre in der jetzigen Intensität weitergehen könnte. Dabei ist aber der „große Kreislauf“ und seine Intensivierung nicht berücksichtigt. Tatsächlich erscheint das Leben auf Milliarden Jahre nicht durch CO₂-Mangel bedroht, so lange nicht, als der „große Kreislauf“ in der Lithosphäre in Betrieb bleibt. Es spricht aber alles eher für eine verstärkte „Atmung der Erdkruste“ (Erdbeben und Vulkanismus, Relief von Tiefseerinnen und Hochgebirgen usw.). – Auch in der Perspektive geologischer Zeiten liegt die größte Gefahr der Lebensbedrohung im Menschen selber.

[VB 274]

275. Sitzung des GDCh-Ortsverbandes Göttingen

am 7. Februar 1951

A. LÜTTINGHAUS, Heidelberg: *Zum Chemismus der Alkalikatalyse in der organischen Chemie.*

An Hand von 5 alkaliorganischen Modellreaktionen (Addition, Protonentausch [„Metallierung“], Aufbau durch Spaltung, Dehydrierung, Isomerisierung) läßt sich der Chemismus zahlreicher durch Alkali oder alkaliartige Stoffe katalysierter Auf- und Abbaureaktionen übersichtlich deuten und systematisieren. Metallierungsreaktionen mittels Alkalialkyl gestatten einen wesentlich empfindlicheren Nachweis von polarisierbarem H als Austausch mit schwerem Wasser oder Diazomethan und ermöglichen die Aufstellung einer umfassenden „Säurerreihe“, mit Methan als schwätestem Glied beginnend. Beim Studium der protonenlockernd wirkenden Gruppen fällt auf, daß S ziemlich allgemein stärker wirkt als O (Diglykolsäure-Thiodiglykolsäure, Diphenylenoxyd-Diphenylenulfid, Hydantoin-Thiohydantoin); die große biochemische Bedeutung dieses Effektes wurde kürzlich von *F. Lynen*¹) erkannt.

Die einheitliche Deutung der Aldol-, *Perkin*-, *Claisen*-, *Knoevenagel*-, *Michael*-, *Dieckmann*-, *Ziegler*- und verwandter Aufbaureaktionen ist seit den Darlegungen von *Arndt*, *Eistert* u. a. bereits Lehrbuch-Gegenstand geworden. Kondensationen in der Alkalischmelze, z. B. die Indoxylschmelze, lassen sich analog deuten, insbes. die Wirkung des NaNH₂. Alkalisch katalysierte Dehydrierungen schließen den Absprung eines H-Atoms als Anion ein, wie bei der *Cannizzaro*-Verschiebung. Bei der *Guerbet*-Reaktion, wie bereits 1949²) mitgeteilt, ist Dehydrierung vor-Aldol-Kondensation zwischen- und Hydrierung nachgeschaltet.

Abbaureaktionen durch Alkali sind oft einfache Umkehrungen der ja Gleichgewichte darstellenden Aufbaureaktionen; Überschuß des alkal. „Katalysators“ greift meist in Richtung des Abbaus ein (Säurespaltung usw.). Die bei der *Varrentrappischen* Reaktion (Übergang von Oleat in Palmitat und Acetat) eintretende Verlagerung der Doppelbindung ist durch Modellversuche an Dodecen geklärt³), die ergeben, daß auch einfache Olefine durch Alkyl-Na in Allyl-Stellung „metalliert“ werden; da die entstehende Na-Verbindung Allyl-Synionie in ihrem Anion zeigt, wird bei der Hydrolyse die Doppelbindung teilweise verschoben.

G. [VB 276]

¹) Diese Ztschr. 63, 47 [1951].

²) Dissert. *A. Schäffler*, Halle, 1949; vgl. diese Ztschr. 62, 87 [1950]; das gleiche Ergebnis erzielten unabhängig *Ch. Weizmann*, *E. Bergmann* und *M. Sulzberger*, J. org. Chemistry 15, 54 [1950].

³) Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1945].