

$$\text{mit } x_1 = \frac{(P_a m_{1a} + P_b m_{1b})RT}{P_a - P_b}; \quad x_2 = \frac{(P_a m_{2a} + P_b m_{2b})RT}{P_a - P_b}$$

$$y_1 = \frac{P_a x_{1a} + P_b x_{1b}}{P_a + P_b}; \quad y_2 = \frac{P_a x_{2a} + P_b x_{2b}}{P_a + P_b}$$

Weniger umständlich bestimmt man jedoch auch hier die Virialkoeffizienten unmittelbar aus den Messungen.

III. Ergebnisse

1) Rohrzucker-Lösungen

Die Neuberechnung der klassischen Messungen von *Frazer und Morse*³⁾ ergab die in den Tabellen 1–3 zusammengestellten Ergebnisse. Die nach Gleichung (3) berechneten osmotischen Drücke (in Atm.) stimmen mit großer Genauigkeit mit den gemessenen überein. Tabelle 1 enthält außerdem die a_1 der Serumweißkörper⁷⁾.

gelöster Stoff	Solvens	Temp.	a_1	a_2
Rohrzucker	Wasser	0° C	+0,0412	0,00845
Rohrzucker	Wasser	60° C	–0,0116	0,00746
Albumin	Sterofundin	21° C	–0,0384	0,00063
Globulin	Sterofundin	21° C	–0,1447	0,00132
A + G ($P_A/P_G = 1,5$)	Sterofundin	21° C	–0,0654	0,00083

Tabelle 1. Virialkoeffizienten

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. \bar{m} (in Mol/kg H ₂ O)	π ber. n. Gl. (1) für \bar{m}	π ber. n. Gl. (1) für \bar{m}	π ber. n. Gl. (3) für \bar{m}	π beob.
0,098	0,1	2,20	2,24	2,36	2,40
0,192	0,2	4,31	4,49	4,72	4,72
0,370	0,4	8,30	8,97	9,44	9,44
0,533	0,6	12,00	13,50	14,35	14,38
0,686	0,8	15,4	17,9	19,41	19,48
0,827	1,0	18,6	22,4	24,83	24,83

Tabelle 2. Rohrzucker in Wasser bei 0° C

Konz. m (in Mol/l Lösg.)	Konz. \bar{m} (in Mol/kg H ₂ O)	π ber. n. Gl. (1) für \bar{m}	π ber. n. Gl. (1) für \bar{m}	π ber. n. Gl. (3) für \bar{m}	π beob.
0,098	0,1	2,68	2,73	2,72	2,72
0,192	0,2	5,25	5,48	5,41	5,44
0,370	0,4	10,11	10,93	10,87	10,87
0,533	0,6	14,65	16,48	16,50	16,54
0,686	0,8	18,8	21,85	22,25	22,33
0,827	1,0	22,7	27,35	28,37	28,37

Tabelle 3. Rohrzucker in Wasser bei 60° C

2) Protein-Lösungen

Gemessen wurden Rinderalbumin (*Behring* 15948 Ia) und Rinderglobulin (*Behring* 141149; Zusammensetzung: 87% γ -, 9,5% β - und 3,5% α -Globulin) in Sterofundin (*Braun* Melsungen; St. entspricht etwa dem Blutmilieu) sowie ein Albumin/Globulin-Gemisch ($P_A/P_G = 1,5$) im gleichen Lösungsmittel. Alle Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 21° C. Die aus den Messungen ermittelten Virialkoeffizienten sind mit denen des Rohrzuckers in Tabelle 1 aufgeführt. Die in mm H₂O berechneten π -Kurven (ausgezogen) sind mit den Meßpunkten (Kreise) in Bild 1 gegen die Konzentration (in Gewichtsprozent) aufgetragen. Für das A + G-Gemisch wurden die Kurven vollkommen übereinstimmend sowohl nach Gleichung (3) als auch nach der Mischungsregel (4) berechnet. Aus den bei kleinen Konzentrationen gemessenen osmotischen Drücken berechnet man für das Molekulargewicht von Albumin $M_A = 68000$, für das Globulin $M_G = 153000$. Damit bestätigt sich die Regel von *The Svedberg*⁸⁾, wonach die Molekulargewichte der Proteine häufig ganzzahlige Vielfache von 17000 sind.

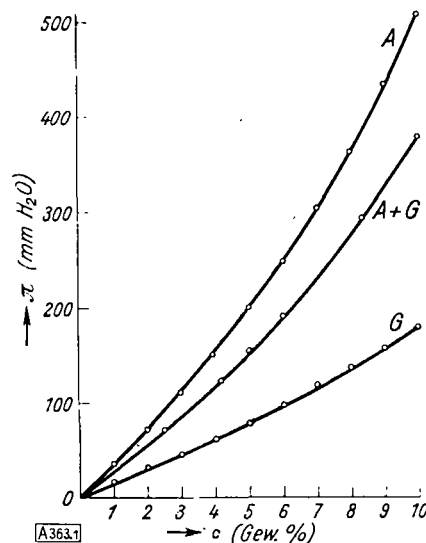


Bild 1.

Berechnete und gemessene osmotische Drücke von Protein-Lösungen

Kurve A: Albumine (*Behring* 15948 Ia)
Kurve A + G: Albumine + Globuline (Quotient 1,5)
Kurve G: Globuline (*Behring* 141149)
berechneter Verlauf } 21° C
0 0 0 0 0 0 } Meßwerte
Lösungsmittel: Sterofundin (*Braun* Melsungen)

Eingeg. am 18. April 1951

[A 363]

³⁾ Kolloid-Z. 85, 119 [1938].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Bonn

Bonn, am 19. Juni 1951

H. KREBS, Bonn: Die Allotropie der Halbmetalle und die katalytische Darstellung schwarzen Phosphors.

Die Zweiwertigkeit der Elemente Schwefel, Selen und Tellur kann zu niedermolekularen Ringen – kristalliner Schwefel, rotes Selen – und zu hochmolekularen Ringen führen – unlöslicher Schwefel, geschmolzenes und glasiges Selen, geschmolzenes Tellur. Die Umwandlung der hochmolekularen amorphen Phasen zu den kristallinen verläuft notwendigerweise unter Aufkackung der Ringe. Diese ist thermisch oder auch katalytisch möglich. Z. B. kristallisieren amorpher Schwefel und glasiges Selen schon bei Zimmertemperatur, wenn sie mit geringen Mengen von Tellur, Alkalimetall oder Thallium verschmolzen werden bzw. in Berührung kommen mit Schwefel- oder Selen-Ionen oder auch mit Ansolvobasen wie z. B. Aminen oder Aminoxyden.

Die Dreiwertigkeit der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut führt normalerweise zu einer unregelmäßigen Vernetzung der Atome: amorphe Phasen, oder einer regelmäßigen: kristalline Phasen. Bei hoher Temperatur werden diese Netzwerke aufgekrackt. So entstehen zwangsweise die instabilen niedermolekularen Gebilde P_4 , As_4 und nur gasförmig beständig Sb_4 und Bi_4 . Die Umwandlung der metastabilen Formen in die thermodynamisch stabileren läuft wieder über Krackprozesse und läßt sich ebenso katalytisch beeinflussen. Mit Quecksilber als Katalysator ist sogar der schwarze Phosphor von *Bridgman* ohne Anwendung eines äußeren Druckes leicht darstellbar. In den unregelmäßig vernetzten Phasen können leicht Fremdatome eingebaut werden wie z. B. beim *Schenckschen* Phosphor, dem braunen Arsen und dem gelben und dem explosiven Antimon.

Die thermische Umwandlung der metastabilen Phasen geschieht bei um so höheren Temperaturen, je stärker die Bindungen sind, d. h. je kleiner der Atomradius ist, und je größer ihre Anzahl ist, d. h. je höher die Wertigkeit des betreffenden Elementes ist.

K. [VB 290]

Chemisches Kolloquium Marburg-L.

am 5. Juni 1951

H. GIES und E. PFEIL, Marburg-L.: Über die Bildung von Diazoharzen bei der Verkoehung verschiedener Diazoniumsalze. (Vorgetr. von E. Pfeil).

Unter „Diazoharzen“ wird eine Anzahl verschiedener Substanzen unbekannter Struktur und Bildungsweise zusammengefaßt, welche bei fast allen Umsetzungen der Diazoniumsalze auftreten. Sie sind außerordentlich lätig, da sie die Stabilität der Lösungen herabsetzen und die Ausbeuten an den gewünschten Endprodukten stark vermindern können.

Die Untersuchungen wurden mit dem Harz (I) ausgeführt, welches bei der Herstellung von Phenol aus Benzoldiazoniumsalz (II) auftritt, da dieses typisch auch für die aus positivierend substituierten Diazoniumsalzen entstehenden Harze ist. (I) bildet eine schwarze, unschmelzbare Masse, leicht löslich in Laugen und konz. H_2SO_4 , unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Stickstoff-Gehalt zwischen 6 und 8%, je nach Herstellung. Nach der Analyse muß es Benzol-Ringe enthalten, von denen jeder Sauerstoff trägt. Die Reduktion führt zu einer schwach gefärbten Hydrostufe, welche leicht wieder in das ursprüngliche Harz zurückoxydiert werden kann. Die Benzoylierung erfaßt etwa 70% aller vorhandenen Sauerstoff-Atome, der Rest kann erst nach vorheriger Hydrierung acyliert werden.

(I) ist wahrscheinlich aus Phenol-Molekeln aufgebaut, welche durch Stickstoff-Atome miteinander verknüpft sind. Etwa 30% der Ringe besitzen chinoide Struktur, sie bewirken die tiefe Farbe der Substanz. (I) hat keine direkte Beziehung zu dem Diazoniumsalz, es entsteht aus p-Nitrosophenol und dem bei der Verkoehung gebildeten Phenol. p-Nitrosophenol entsteht schon bei der Diazotierung des Anilins, fast alle untersuchten Lösungen von (II) enthielten Nitrosophenol. Reine Diazonium-Lösungen und solche, aus denen salpetrige Säure und Nitrosokörper entfernt wurden, geben beim Verkoehen kein (I). Als Nebenprodukte findet man bei der Verkoehung wäßriger Lösungen von (II) nur Spuren von