

1.) Die Reaktionsordnung der Entalkylierung. Der von H. Böhme und W. Krause angegebene Mechanismus verläuft über die Stufen I → III in monomolekularen Schritten. Dies bedeutet aber, daß der Entalkylierungsprozeß unabhängig von der Konzentration von I mit gleichbleibender Geschwindigkeit ablaufen sollte. Dies ist jedoch

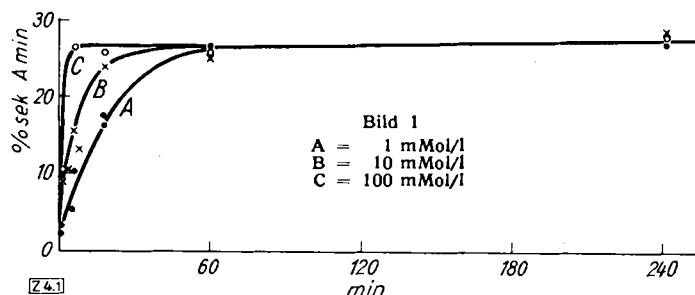


Bild 1

A = 1 mMol/l  
B = 10 mMol/l  
C = 100 mMol/l

nicht der Fall. Wir haben eine eindeutige Abhängigkeit der Entalkylierungsgeschwindigkeit von der Konzentration feststellen können (Bild 1). Es läßt sich weiter zeigen, daß die erste Phase der Reaktion der zweiten Ordnung gehorcht (Tabelle 2).

t(min)	x(mMol/l)	a(mMol/l)	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$
3	0,04	1,21	$9,43 \cdot 10^{-3}$
6	0,06	1,11	$9,58 \text{ "}$
20	0,20	1,20	$8,33 \text{ "}$
60	0,32	1,21	$4,96 \text{ "}$
240	0,23	0,84	$1,66 \text{ "}$

Tabelle 2

Die von H. Böhme und W. Krause in Tab. 1 niedergelegten Werte sind nicht mit unseren in Bild 1 niedergelegten Ergebnissen in Einklang zu bringen. Wir finden – mit der üblichen Methode der Bestimmung von sek. und tert. Aminen\* – reproduzierbar und unabhängig von der Konzentration der Ausgangslösung an I jeweils gleiche Endwerte (zwischen 24 und 29%). Die Werte der Marburger Autoren liegen dagegen um etwa 10% tiefer (27,2 mMol I → 16,2%; 25,8 mMol I → 16,7% Entalkylierung).

Da wir auch in anderen Fällen Differenzen fanden, sind wir dabei, das von H. Böhme und W. Krause angegebene Analysenverfahren auf seine Zuverlässigkeit zu prüfen.

2.) Die Auslösung der Polymerisation von Acrylnitril durch (I) in wässriger Lösung als Beweis für die Bildung von Radikalen. Wenn man (I) zu einer wässrigen Lösung von Acrylnitril zusetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit unlösliches Polyacrylnitril ab. Auch diese Umsetzung führt in Abhängigkeit von der Konzentration an (I) zu verschiedenen Umsätzen an Monomerem und zu verschiedenen hohem Einbau an wohl endständig gebundenem Halogen (je nach Konzentration: 1 bis 10%). In einfachen Versuchen kann gezeigt werden, (Bild 2), daß ein enger Zusammenhang zwischen Entalkylierungsgeschwindigkeit (Kurve A), Polymerisation (Kurve B) und Verbrauch an Oxydationsmittel (Kurve C) besteht. Zu Beginn der Reaktion ist sowohl die Entalkylierung als auch die Polymerisation maximal. Lösungen, in welchen der Entalkylierungsprozeß bereits abgeklungen ist, zeigen dagegen keine Fähigkeit zur Polymerisationsauslösung mehr.

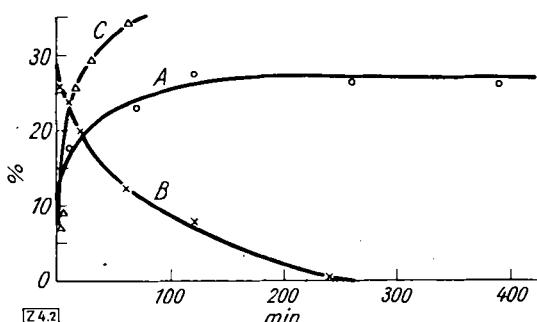
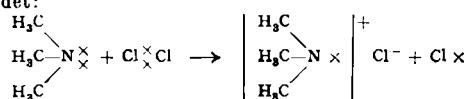


Bild 2

A = Entalkylierung, bezogen auf Gesamtamin in %  
B = Polyacrylnitril, bezogen auf Acrylnitril in %  
C = Verbrauch an Oxydationsmittel, bezogen auf [I]

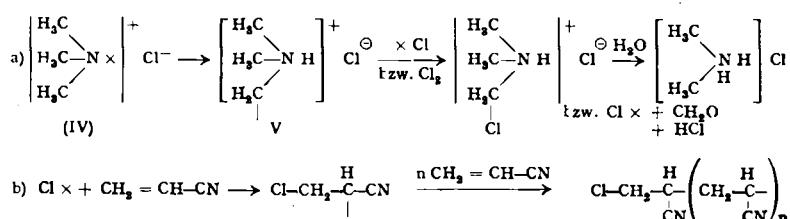
Zu qualitativ gleichartigen Resultaten gelangt man, wenn man ein aliphatisches Amin, z. B. Trimethylamin mit Chlor, unterchloriger Säure, Dichloroxyd oder anderen Spenden für unterchlorige Säure wie Chloramin T, Chlorsuccinimid usw. zusammenbringt. Auch Bromsuccinimid löst – wenn auch langsam – die Polymerisation aus.

Diese Befunde werden aber nur dann verständlich, wenn man Radikale als Reaktionspartner annimmt. Wir stellen uns vor, daß die Chloromolekel im Sinne eines Redoxvorgangs einen Zerfall in Anion und Chlor-Atom erleidet:



\* Weber u. Wilson, J. biol. Chemistry 35, 398 [1918].

Je nach der Natur der Reaktionspartner kann das atomare Chlor a) substituierend wirken und somit die oxydative Entalkylierung einleiten oder b) in Gegenwart von Acrylnitril substituierend und Polymerisation auslösend wirken.



Bei gemischt aliphatisch-aromatisch tertiären Aminen tritt über Reaktionsformen, die (IV) und (V) analog sind, Kernsubstitution ein. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

3.) Die oxydative Spaltung von Äthern und Thioäthern. In orientierenden Versuchen haben wir festgestellt, daß Äther (z. B. Tetrahydrofuran und Dioxan) in wässriger Lösung mit Chlor bzw. unterchloriger Säure Acrylnitril zu einer – im Vergleich zur Kontrolle deutlich verstärkten, gegenüber tertiären aliphatischen Aminen jedoch wesentlich abgeschwächten – Polymerisation anregen können. Aceton verhält sich analog.

Mit Thioäthern konnte auf Grund erster Versuche keine Polymerisation ausgelöst werden. Auch in diesem System scheint aus ähnlichen Gründen wie bei den gemischt aliphatisch-aromatischen Aminen der Substitutionsvorgang zu dominieren.

Eingeg. am 11. August 1951 [Z 4]

### Zu dem Beitrag „Kritische Betrachtungen zur Dielektrometrie von Flüssigkeiten“ von Dr. H. H. Rust.

Von Dr. K. HOFFMANN, Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.-Höchst

In dieser Ztschr. 63, 43–44 [1951] erschien eine kurze Notiz von H. H. Rust über den Einfluß der (gelöst oder adsorbiert) auftretenden Gasphase in Flüssigkeiten auf die Dielektrizitätskonstante. Danach sollte bei Tetrachlorkohlenstoff der Unterschied in der DK  $2,27 \cdot 10^{-3}$  betragen. Dieser Betrag erscheint aber viel zu hoch, als daß er allein auf den Einfluß gelöster Gase zurückgeführt werden könnte.

Im allgem. liegt die Löslichkeit reiner Gase wie Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff in Flüssigkeiten in der Größenordnung einiger Vol.-%, wie aus eigenen Untersuchungen oder von in der Literatur vorhandenen Angaben hervorgeht. Das würde bei dem gewählten Beispiel etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  Gew.% ausmachen. Da sich außerdem Gase in Flüssigkeiten mit einer Dichte in der Gegend von 1 lösen, steht zu erwarten, daß die Änderung der Refraktion oder der Dielektrizitätskonstante noch unterhalb des Betrages von  $5 \cdot 10^{-5}$  liegen würde.

Um eine Abschätzung über die zu erwartende Größenordnung der DK-Änderung zu gewinnen, wurden einige Dichtebestimmungen an Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Dieser wurde zunächst im Vakuum ent gast und anschließend durch Einleiten von Luft wieder mit Gas gesättigt. Es wurde dabei gefunden, daß beim erstmaligen Entgasen die Dichte um  $0,0005 \text{ g/cm}^3$  anstieg, dann aber keine Änderung der Dichte mehr eintrat, die die Mefgenauigkeit von  $0,0001 \text{ g/cm}^3$  übertragen hätte. Der anfängliche Anstieg der Dichte dürfte auf das Entweichen von niederchlorierten Methanen oder anderen leichter flüchtigen Verbindungen, die bei der Herstellung noch im  $\text{CCl}_4$  vorgelegen haben, zurückzuführen sein.

Auch die Messung der Brechungsindizes ergibt analoge Verhältnisse: Brechungsindizes von gewöhnlichem  $\text{CCl}_4$  1,4607, dasselbe evakuiert 1,4601, wieder belüftet 1,4600–1,4601, bei einem anderen Ausgangsmaterial waren dagegen alle drei Werte gleich (1,4601). Der Verfasser möchte daher annehmen, daß es sich bei dem von H. H. Rust mitgeteilten Versuch nicht um den Einfluß gelöster Gase, sondern um den leichter flüchtiger Verbindungen handelt, die noch von der Herstellung aus im technischen  $\text{CCl}_4$  vorliegen.

Eingeg. am 4. Oktober 1951 [Z 6]

### Akustochemie oder Phonochemie

Von Prof. Dr. G. SCHMID

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der TH. Stuttgart

Vor kurzem erschien in der Chemie-Ingenieur-Technik eine Abhandlung von R. Auerbach<sup>1)</sup>, „Möglichkeiten einer Akustochemie“, in dem der Ausdruck „Akustochemie“ als Sammelname für die Erscheinungen der Erzeugung von Schall beliebiger Frequenz durch chemische Energie oder, umgekehrt, der Beeinflussung chemischer Reaktionen durch akustische Schwingungen vorgeschlagen wird.

Über die Notwendigkeit, diesen neuen Wissenschaftszweig abzutrennen und ihn mit einem Namen zu belegen, besteht Einigkeit. Der Ausdruck „Akustochemie“ erscheint jedoch nicht sehr glücklich und weniger konsequent als der ältere, schon vor 15 Jahren eingeführte<sup>2)</sup> und seither hin und wieder benutzte Ausdruck „Phonochemie“. Da es nicht ganz gleichgültig ist, sich in terminologischen Fragen schon in einem möglichst frühzeitigen Stadium zu einigen<sup>3)</sup>, seien die Gründe für die Wahl des Ausdrucks „Phonochemie“ kurz dargelegt.

<sup>1)</sup> R. Auerbach, Chemie-Ing.-Technik 23, 1 [1951].

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 117 [1936]; Z. Elektrochem. 44, 728 [1938].

<sup>3)</sup> Herr Auerbach hat der Wortbildung „Phonochemie“ als der sprachlich logischeren in persönlicher Korrespondenz bereits zugestimmt.

Zweifellos ist es im Hinblick auf die anderen Teilgebiete der physikalischen Chemie richtig, ein griechisches Wort zur Abgrenzung zu verwenden. Die in der USA-Literatur hin und wieder auftauchende Bezeichnung „*sonochemical effects*“, die an sich natürlich ebenfalls das Bedürfnis nach einem zusammenfassenden Ausdruck demonstriert, muß deshalb für einen internationalen Gebrauch als abwegig betrachtet werden. Nun leitet sich der Ausdruck „Akustik“ von dem griechischen Wort *ἀκούστικός* = „das Hören betreffend“ ab, ebenso wie das Wort „Optik“ auf den griechischen Ausdruck *οπτικός* = „das Sehen betreffend“ zurückgeht. Da bei der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie weniger das Sehen als vielmehr das Substrat des Sehens, das Licht (griechisch: φῶς, Gen. φωτός) zur Wirkung kommt, so ist es eine durchaus treffende Bezeichnung, wenn man das entsprechende Forschungsgebiet Photochemie und nicht etwa Optochemie genannt hat. Konsequent muß man dann ebenso dort, wo der Schall (griechisch: φωνή) mit der Materie in Wechselwirkung tritt, von einer Phonochemie und nicht von einer Akustochemie sprechen.

Teilerscheinungen dieser Phonochemie können dann entsprechende Bezeichnungen erhalten, wie sie von der Photochemie her schon geläufig sind. So wäre die Bildung von  $H_2O_2$  aus  $H_2O$  oder die Bildung von  $NH_3$  oder  $HNO_2$  aus  $H_2O$  und  $N_2$  im Ultraschallfeld als „*Phonosynthese*“, die zahlreichen Zersetzung anorganischer und organischer Stoffe sowie der Abbau von Makromolekülen im Ultraschallfeld als „*Phonolyse*“, die Bewegung sehr kleiner Teilchen im Schallfeld als „*Phonophorese*“ zu bezeichnen, wie es auch ganz konsequent ist, daß die Energiequanten des Schalls als „*Phononen*“ bezeichnet werden sind<sup>4)</sup>.

Im Interesse einer einheitlichen Wissenschaftssystematik sollte man jedoch in Anlehnung an den Brauch in den anderen Teilgebieten, besonders der Photochemie, nur diejenigen Wechselwirkungen zwischen Schall und Materie als phonochemisch bezeichnen, die mit bleibenden chemischen Veränderungen verknüpft sind, oder bei denen eine echte chemische Reaktion in ihrem Ablauf oder in ihrer Geschwindigkeit durch Schall beeinflußt wird. Die mehr physikalischen Wechselwirkungen der oszillierenden Gleichgewichtsverschiebung verschiedener chemischer oder

<sup>4)</sup> J. Franck u. E. Teller, J. Chem. Physics, 6, 861 [1938]; R. Auerbach, Kolloid-Z., 119, Heft 3 [1950].

verschiedener Anregungszustände, wie sie z. B. dem ausgedehnten Forschungsgebiet der Schalldispersion und anomalen Absorption in Gasen und Flüssigkeiten zugrunde liegen, oder die Anwendungen der Schallgeschwindigkeitsmessungen zur Aufklärung chemischer Konstitutionen, die in der refraktometrischen Konstitutionsforschung ihr optisches Analogon haben, sind demnach nicht zu einer Phonochemie in diesem strenger Sinne zu rechnen.

Dagegen wären, wie R. Auerbach richtig hervorhebt, grundsätzlich auch solche chemischen Reaktionen, bei deren Ablauf Schall entsteht, also „tönende“ Reaktionen, der Phonochemie zuzurechnen. Sie wären das akustische Analogon zur Chemilumineszenz. Es wäre jedoch nicht richtig, hierzu jedes Geräusch, etwa einer Flamme oder eines Lösungsvorganges oder jedem Detonationsknall, zu zählen, genau so wenig, wie jedes Aufleuchten eines Blitzlichtes oder jedes Leuchten einer Flamme von vornherein als Chemilumineszenz anzusprechen ist. Vielmehr dürfte man von einer phonochemischen Erscheinung (Chemisonaszenz) nur dann sprechen, wenn die Schall- bzw. Ultraschallerzeugung nicht nur durch zufällige oder gewollte äußere Anordnungen physikalisch verursacht, sondern im Chemismus der Reaktion begründet wäre, so daß man etwa durch Schallanalyse Aussagen über die Reaktion, z. B. über einen rhythmischen Reaktionsablauf machen könnte, was immerhin denkbar wäre. Dagegen haben die für den Bau von Ultraschallgeräten sicher sehr wertvollen Anregungen R. Auerbachs, mit Hilfe periodisch ausgelöster Explosions kräftige Ultraschallwellen zu erzeugen, doch wohl mit Phonochemie in diesem genaueren Sinne nichts zu tun. Sie stehen, ins Optische übertragen, einer stroboskopischen Beleuchtungseinrichtung mit einem Temperaturstrahler als Lichtquelle näher als einer Chemilumineszenz.

Eingeg. am 14. Juni 1951

[Z 3]

Nach wie vor gebe ich zu, daß rein philologisch das Wort „Phonochemie“ richtiger ist als „Akustochemie“. Da aber in dem eingeführten Sprachgebrauch praktisch genau die entgegengesetzte Begriffsbildung in Bezug auf Phonetik und Akustik üblich ist, sehe ich keine Veranlassung zu der vorgeschlagenen Änderung.

R. Auerbach.

## Versammlungsberichte

### 8th International Congress of Refrigeration

Nach fast fünfzehnjähriger Unterbrechung tagte in London vom 28. August bis zum 11. September der Internationale Kongreß für Kälteforschung. Vor etwa 350 Kältetechnikern, Physikern, Nahrungsmittelchemikern, Konservierungsfachleuten und Biochemikern wurde in 158 Referaten der derzeitige Erkenntnisstand der wissenschaftlichen und angewandten Kälteforschung dargelegt. Hier soll im wesentlichen über die Referate der Commission III berichtet werden, die Fragen grundsätzlicher Art auf dem Gebiet der Biochemie und Biophysik unter dem Vorsitz von Dr. Franklin Kidd, Direktor of Food Investigation, Great Britain behandelt.

PAUL BECQUEREL, Paris: *Verhalten von Lebensvorgängen in der Nähe des absoluten Nullpunktes*.

Organismen wie Protozoen, Spinnen und Räderläuse, Samen und Sporen von Bakterien, Pilzen, Algen, Flechten und Moosen wurden mit Eisenalaun-Pulver gemischt, im flüssigem Helium suspendiert und im Hochvakuum 2 h Temperaturen bis zu  $-272$ ,  $9925^{\circ}\text{C}$  ausgesetzt. Alle Organismen besaßen nach dem Auftauen volle Lebensfähigkeit. Diese physikalischen Existenzbedingungen, die den für die biologischen Austauschvorgänge erforderlichen kolloiden Zustand der lebenden Materie zum Einfrieren bringen, beeinträchtigen keineswegs die Reaktionsfähigkeit nach der Kälteinwirkung. Die Widerstandskraft, die selbst unter so extremen Verhältnissen erhalten bleibt, erscheint daher unbegrenzt. Voraussetzung für das Überleben ist das Vermeiden einer irreversiblen Koagulation während des Durchfrierens. Die Lebensfähigkeit konnte in all den Fällen erwiesen werden, in denen die Koagulationsbedingungen vermieden wurden. Hierzu gehört in erster Linie ein hoher Wassergehalt. Sein Einfluß wird durch rasches Auftauen verhindert. Die Ergebnisse sind aufschlußreich im Hinblick auf die Existenzbedingungen der alpinen und polaren Flora, die unter dem Einfluß der natürlichen Kälte jährlich monatengen Frosteinwirkungen ausgesetzt ist und dann plötzlich unter der kurzen aber intensiven Sonnenbestrahlung auftaut.

M. L. GENEVES, Paris: *Kälteeffekt an Zellgeweben von Chichorium intybus*.

Das gefärbte Material wurde bei mikroskopischer Beobachtung im Objektiv auf etwa  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Cytoplasma und Kerne wurden nicht wahrnehmbar angegriffen, dagegen unterlag das Chondriom einer Granulation, die zu Ausbauchungen und Blasenbildung führte. Obgleich die Strömung im ganzen Gewebe bedeutend vermindert war, kam sie nie ganz zum Stillstand. Die Beobachtungen lassen auf Störungen im Wasserhaushalt des kolloiden Plasmas schließen. Während des Auftauens nimmt die Strömungsbewegung allmählich wieder das normale Tempo an, die durch die Tiefstemperatur verursachten Veränderungen klingen ab, so daß nur von einem vorübergehenden Eingriff reversibler Natur gesprochen werden kann.

IRENA MODLIBOWSKA, Cambridge: *Tieftemperaturschäden und Frostwiderstand an pflanzlichen Geweben*.

Während eine reine Unterkühlung bedeutungslos erscheint, verursacht der Einfluß tiefer Temperaturen auf pflanzliche Gewebe immer dann Veränderungen, wenn es innerhalb des Gewebes zur Eisbildung kommt. Diese Kristalle können je nach Lage – in oder zwischen den Zellen – zwei Folgen haben: mechanische Schäden (meistens irreversibel) und Störungen im physikalisch-chemischen Austausch im Protoplasma. Beide Einflüsse sind stärker bei größerem Wassergehalt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Frosteinflüsse ist letztlich in der Konstitution der Erbmasse begründet. Äußere Faktoren, die diese Fähigkeiten erkennen lassen, sind z. B. Unempfindlichkeit gegen Dehydratation und Widerstandsfähigkeit gegen Koagulation. Bei der Beurteilung des Materials müssen selbstverständlich die Fähigkeit der Abhärtung, das Alter der Pflanze und das Stadium des Pflanzenwuchses berücksichtigt werden.

L. BUCCIANTE, Mailand: *Gewebekulturmethode zum Studium tierischen Zellmaterials bei tiefen Temperaturen*.

Die vom Vortr. für andere Zwecke entwickelte bekannte Methode zur Verfolgung von Vorgängen des Zellwachstums in Abhängigkeit von der Temperatur wurde auch mit Erfolg zum Studium des Tieftemperatureinflusses herangezogen. Die erforderlichen Modifikationen waren den Arbeitsbedingungen bei tieferen Temperaturen angepaßt.

G. PIERANGELI, Mailand: *Lebensfähigkeit von embryonalen Hühnerzellen bei  $-50^{\circ}\text{C}$* .

Die Versuche wurden nach der Buccante-Methode vorgenommen. Unterhalb der für das Wachstum erforderlichen optimalen Temperatur sind die Entwicklungsvorgänge gehemmt. Die Zellen überleben selbst  $-50^{\circ}\text{C}$ . Nach dem Auftauen erlangen sie die volle Aktivität wieder.

Aussprache:

Die Befunde waren in sich widerspruchsfrei. Allen gemeinsam ist, daß Zellmaterial tierischer oder pflanzlicher Herkunft die Kältebehandlung selbst unter dem von Becquerel verwendeten Tiefenrekorden unter gewissen Bedingungen glatt überlebt. Zu den Bedingungen des Überlebens gehören vom Standpunkt der Tiefkühltechnik bei stark wasserhaltigen Objekten vor allem das schnelle Gefrieren, das nicht hinreichend Zeit für die Ausbildung größerer zellsprengend wirkender Eiskristalle bietet. Kolloidchemisch ist die Bedingung für die Aufrechterhaltung der Lebensfähigkeit die Vermeidung jeder Voraussetzung für eine Koagulation, die irreversible Vorgänge zur Folge hat.

H. LEICHTER, Clausthal-Zellerfeld: *Entwicklung und Fortschritte der Kryolyse*.

In der anorganischen Kolloidchemie besteht die Tieftemperatur-Einwirkung stets in einer Teilchenaggregation, die zur Koagulation führen kann. Die Koagulationsfähigkeit ist eine Funktion des Reinheitsgrades. Die von Nord und Mitarbeitern beobachtete konzentrationsabhängige Desaggregation bzw. Aggregation an organischen Substanzen wird bestimmt durch eine Wechselwirkung zwischen disperger Phase und