

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

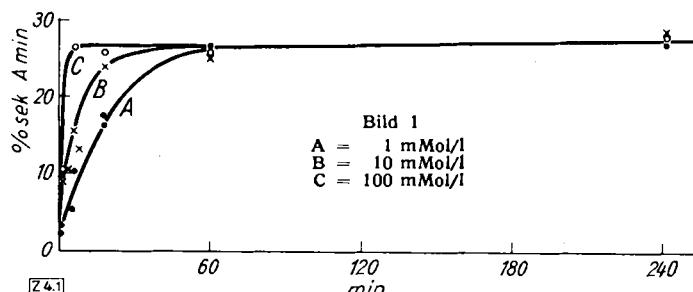


Bild 1

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.

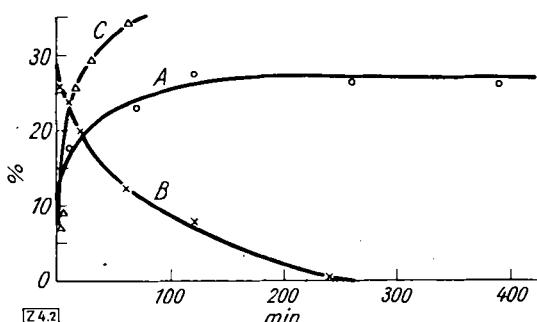
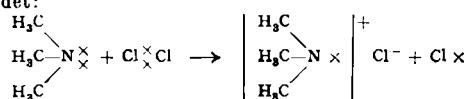


Bild 2

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

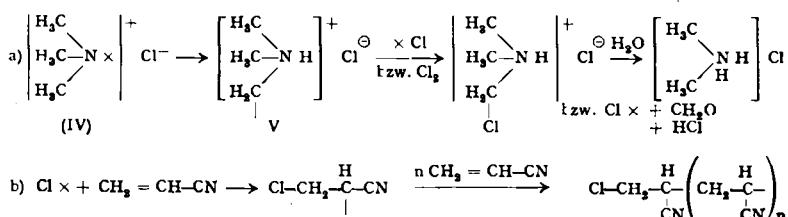
Zu qualitativ gleichartigen Resultaten gelangt man, wenn man ein aliphatisches Amin, z. B. Trimethylamin mit Chlor, unterchloriger Säure, Dichloroxyd oder anderen Spenden für unterchlorige Säure wie Chloramin T, Chlorsuccinimid usw. zusammenbringt. Auch Bromsuccinimid löst – wenn auch langsam – die Polymerisation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