

stoffen sind; die mit Alkalicyanid zu cyanierten Anilen, die in einer stabilen und einer labilen Form erhältlich sind, und mit Säuren glatt zu α -Ketocarbonsäuren gespalten werden resp. (mit starken Säuren, denen gegenüber die Anile als Basen fungieren können) zu Aroylglyoxalsäureamiden. Es werden die Möglichkeiten, zu „Pyridinium-äthanolen“ zu kommen, die „Hydraminspaltung II. Art“, die zu (subst.) Phenylacetaldehyden führt, schließlich neue Isatogen-Synthesen erläutert. Die nach mehreren Methoden erhältlichen Vinylpyridinium-Salze lassen sich, wie neuerdings erkannt wurde, zu Synthesen heranziehen, die kurz geschildert werden. Zum Schluß wird auf die Bedeutung der leichten Hydrierbarkeit der 1,2-Stellung in Pyridinium- usw. -Salzen eingegangen und auf die Folgerungen daraus auf die Art der Salzbildung solcher Kationen mit oxydierbaren Anionen.

K. [VB 336]

Chemische Institute der Humboldt-Universität

Berlin am 14. Dezember 1951

MARGOT GOEHRING, Heidelberg: *Schwefelstickstoff-Verbindungen*.

Es wurde über die Verbindungen berichtet, die sich von den Sauerstoffsäuren des Schwefels bzw. von den Oxyden dadurch ableiten, daß $-\text{OH}$ durch das isostere $-\text{NH}_2$ und $=\text{O}$ durch $=\text{NH}$ ersetzt ist. Die Abkömmlinge der Schwefelsäure gewinnt man, wenn man NH_3 mit O_2SCl_2 bzw. mit SO_3 umsetzt (vgl. z. B. Hantzsch, Ephraim, Baumgarten). O_2SCl_2 reagiert mit überschüssigem flüssigem NH_3 in dem Sinn, daß 5 O_2SCl_2 sich mit 20 NH_3 umsetzen zu NH_4Cl und 1 Mol Sulfamid neben 4 Molen des Ammoniumsalzes von polymerem Sulfimid. Bei der sauren Hydrolyse dieses Ammoniumsulfimids erhält man Sulfamid neben Sulfat; bei der alkalischen Hydrolyse entsteht $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2$ und das Triammoniumsalz der Imidodisulfonsäure. Analog O_2SCl_2 reagiert SO_3 mit NH_3 . SO_3 löst sich, wie kryoskopische Bestimmungen zeigten, monomer in Nitromethan; solche Lösungen geben mit NH_3 neben Amiden und Imiden der Schwefelsäure $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Es lag nahe zu versuchen, die Amide und Imide der schwefeligen Säure analog zu gewinnen wie die entsprechenden Verbindungen mit S^{2-} . Daß dies prinzipiell möglich ist, hat Schenk gezeigt, der aus OSCl_2 und NH_3 flüchtiges, aber sich leicht polymerisierendes Thionylimin dargestellt hat. Bei der Umsetzung von OSCl_2 mit

flüssigem NH_3 entsteht rotes Ammoniumsalz des Sulfinimids, das sich in $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}\cdot\text{NH}_2$ umwandeln läßt. Aus diesem Imido-disulfinamid wurde beim Umsetzen mit flüssigem HCl neben NH_4Cl festes, gelbes SONH dargestellt, das sich sehr leicht zu braunen Produkten polymerisiert. Das gelbe Produkt läßt sich durch rasches Erwärmen in einem roten festen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoff umlagern, dessen Analyse und Molekulargewicht der Formel SONH ebenfalls entspricht. Für die gelben Kristalle wurde die Strukturformel $\text{O}=\text{S}=\text{NH}$ (vermutlich nicht monomer) vor allem durch das Absorptionsspektrum wahrscheinlich gemacht. Das rote SONH, von dem auch ein Silbersalz dargestellt wurde, liefert bei der Hydrolyse H_2NOH und S^{2-} , das qualitativ nachgewiesen und quantitativ dann bestimmt werden kann, wenn man bei Gegenwart von HSO_3^- , das sich mit S^{2-} zu $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ verbindet, arbeitet. Diese Reaktionsweise ist die eines Oxims; chemisches Verhalten und UV-Absorptionsspektrum sprechen für die Formel $\begin{array}{c} \text{S}=\text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ für die Verbindung. Bei dem Imid der schwefeligen Säure wurde also eine Isomerie gefunden, die der Isomerie zwischen Knallsäure und Cyansäure in der Kohlenstoffchemie entspricht.

MG. [VB 338]

Kolloquium des Max-Planck-Instituts in Mülheim/Ruhr

am 15. November 1951

R. CRIEGEE, Karlsruhe: *Ozonspaltung von Oleinen und Acetylenen*.

Olefine mit vier Substituenten an den doppelt gebundenen C-Atomen geben nur in seltenen Fällen monomere Ozonide (Beispiele: Dimethyl-butadien-sulfon und Dimethyl-cyclopenten). Meist sind Ketone und di-, tri- und polymere Ketonperoxyde die Reaktionsprodukte. Manche in der Literatur als Ozonide beschriebene Verbindungen haben andere Konstitution. Bei Ozonisierungen in Methanol oder Eisessig beteiligt sich das Lösungsmittel an der Reaktion. Es entstehen Verbindungen mit $-\text{OOH}$ und $-\text{OCH}_3$ (bzw. $-\text{OOH}$ und $-\text{OCOCH}_3$ -Gruppe am gleichen C-Atom). Die Ozonisierung von Acetylenen kann je nach den Bedingungen zu α -Diketonen oder zu Säuren führen.

Aus diesen Tatsachen wird eine neuartige Arbeitshypothese über den Verlauf der Ozonisierung abgeleitet. Die Ursache für die Spaltung der C-C-Bindung wird in einem Zwischenprodukt mit kationischem Sauerstoff gesehen.

C. [VB 328]

Arbeitstagung Deutscher Chemiker

17. – 20. Oktober 1951 in Leipzig

Die Tagung, an der etwa 600 Chemiker, darunter auch Chemiker aus den Westzonen und Delegierte aus der UdSSR, Ungarn, Polen, Tschechoslowakei und Bulgarien, teilnahmen, wurde am 17. Oktober 1951 im Antifa-Haus eröffnet.

BERTSCH, Berlin: *Aufgaben und Bedeutung der Chemie im Fünfjahresplan*.

H. H. FRANCK, Berlin: *Die Wandlung in den Grundlagen der anorganischen Verfahrenstechnik*.

LINDSTRÖM, Wolfen: *Die Regenerierung von Viscose-Spinnbädern*.

Wegen des herrschenden Schwefelmangels war es von Wichtigkeit, das in den Spinnbädern enthaltene Natriumsulfat wieder auf H_2SO_4 aufzuarbeiten. Hierzu sind verschiedene Verfahren bekannt. Die Schwierigkeit liegt aber meist in der Reduktion des Natriumsulfats mit Kohlenstoff zu Natriumsulfid, die nur mit schlechter Ausbeute möglich ist. Durch eine neue Arbeitsweise gelang es, praktisch etwa 40% der verwendeten Schwefelsäure zurückzugeben.

LEHMANN, Berlin: *Über die Darstellung von Selentrioxyl¹*.

W. KLEMM, Münster: *Dichte von geschmolzenem Germanium und Tellur*.

Die Elemente lassen sich durch eine Grenzlinie in zwei Gruppen teilen: Solche mit weiträumigen Nichtmetallstrukturen (Koordinationszahl 4 und kleiner) und solche mit enggepackten Metallstrukturen (Koordinationszahl 12 oder 8), wobei allerdings gewisse Verzerrungen auftreten können, die zu KZ 6 + 6 oder 8 + 4 führen²). Bei den Nichtmetallstrukturen wird die niedrige KZ durch gerichtete Eindellungen erzwungen. Damit hängt zusammen, daß die Elemente, die eben an der Grenze stehen, bei Energie-

zufuhr, d. h. beim Erhitzen, in engere Strukturen übergehen. Dies findet beim (grauen) Zinn schon im festen Zustand statt, bei den übrigen Elementen (z. B. Ga und Bi) beim Schmelzen. Neuerdings wurde die Volumenabnahme beim Schmelzen für Si von v. Wartenberg gemessen, für Ge wurde sie, gemeinsam mit Spitzer, zu 6% bestimmt. Te zeigt insofern eine Besonderheit, als es sich zu beim Schmelzen noch etwas ausdehnt, aber in der Schmelze, ähnlich wie Wasser, dicht oberhalb der Schmelztemperatur ein Minimum zeigt. Da sich Te gut unterkühlen läßt, ist das Minimum sehr deutlich zu erkennen.

A. SIMON und R. SCHRADER, Dresden: *Einige Eigenschaften des Lichtbogen- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Hinblick auf seine Verwendung als Magnet-Ton-Träger* (vorgetr. von R. Schrader).

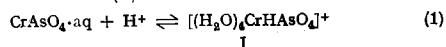
Es wurde eine Apparatur beschrieben, die größere Mengen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Lichtbogenverfahren liefert. Die Teilchengröße dieses Oxyds wurde röntgenographisch bestimmt, desgleichen sein Ordnungszustand durch Vergleich des Intensitätsabfalles. Die Messung der Dichte des Oxyds nach der Vakuummethode führte zu einem Wert, wie er nach der Leerstellentheorie von Hägg und Kordes gefordert wird. Die chemische Reaktionsfähigkeit des großteiligen Oxydes mit geordnetem Gitter ist wesentlich geringer als bei Oxyden mit kleinerer Primärteilchengröße und Gitterstörungen. Die Reaktionsfähigkeit wurde im Tensiediometer durch Reduktion der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu Fe_3O_4 mit CO gemessen. Gegenüber γ -Eisenoxyden, die über die Magnetitstufe gewonnen wurden, zeigt das Lichtbogenoxyd einen wesentlich höheren Curiepunkt. Auch der Umwandlungspunkt von γ - in α -Oxyd liegt beim Lichtbogenoxyd am höchsten. Alle chemischen und physikalischen Untersuchungen am Lichtbogenoxyd bestätigen den röntgenographischen Befund hoher Teilchengröße und eines gut durchkristallisierten Gitters. Dieses Lichtbogenoxyd als Tonträger verwendet, bestätigt die gefundenen Zusammenhänge zwischen Teilchengröße, Struktur und den magnetoakustischen Prüfwerten und liefernde erwartungsgemäß ein akustisch hochwertiges Magnetophonband.

¹ Vgl. diese Ztschr. 63, 380 [1951].

² Vgl. diese Ztschr. 62, 133 [1950].

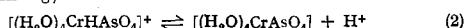
A. SIMON und E. BAUMGÄRTEL, Dresden: Über die Bildung von Komplexen im System $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HNO}_3$ (vorgetr. von E. Baumgärtel).

Bei der Reaktion zwischen äquimolaren Mengen Chromnitrat und Dinatriumarsenat wird intermediär grauviolettes Hexaquo-chrom-(III)-orthoarsenat gebildet, das sich in der Mutterlauge wieder vollständig auflöst. Die grüne Lösung reagiert stark sauer ($1/10 \text{ m}$: $\text{pH} = 1,6$). Bei Zusatz von mehr Alkali fällt röntgenamorphes grünes Chromorthoarsenat aus, welches in Salpetersäure abermals löslich ist (1).

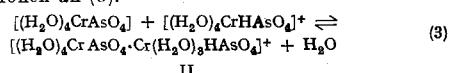


Überführungsmessungen zeigten, daß unter bestimmten pH , Strom- und Zeitbedingungen das Arsenat quantitativ zur Kathode wandert.

Die Leitfähigkeit geht weit über die eines 1,1-Elektrolyten hinaus ($256 \text{ l} = 318 \Omega^{-1}$); sie findet eine befriedigende Erklärung durch die Anwesenheit der hydrolytisch abgespaltenen, stark beweglichen Wasserstoff-Ionen (Hydrolysengrad 20–70 % je nach Verdünnung).



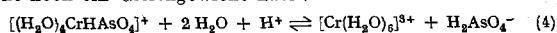
Das entstandene neutrale Chromarsenat lagert sich an nicht hydrolysierte Ionen an (3).



II

Die Anlagerung kann fortsehreiten, bis Chromarsenat ausfällt. Die Bildung höhermolekularer Ionen konnte durch Viscositätsmessungen bewiesen werden.

Chromarsenat ist auf Grund Gleichung (1) und nach Brønstedt als Neutralbase aufzufassen. Formel I ist nach allem jedoch nur als ideale Grenzformel zu betrachten; nach 2 und 3 finden Hydrolyse und Bildung höhermolekularer Ionen II statt; dies gilt vor allem für Lösungen, in denen das Verhältnis Salpetersäure zu Chromarsenat etwa gleich oder kleiner als 1 ist. Außerdem besteht noch ein Gleichgewicht nach:



welches in Lösungen höherer Salpetersäure-Konzentration mehr und mehr an Bedeutung gewinnt.

H. MENZEL und G. MÜLLER, Dresden: Studien am Dreistoffsysteem $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (vorgetr. von G. Müller).

Ausgehend von den Arbeiten von Norblad, Baker und Roscoe über Natriumvanadate der molaren Verhältnisse $\text{Na}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5 = 1:1$, $2:1$ und $3:1$ werden die Veröffentlichungen über Löslichkeitsisothermen im Dreistoffsysteem von Kiehl und Manfredo bei 30°C und von Makarow und Repa bei 25°C kurz besprochen. Die Daten der Verfasser widersprechen einander, und die Unklarheiten werden erst nach Berücksichtigung der von H. Menzel entdeckten „Pseudosalz anomalie“ erhellt.

Mit Hilfe der tensimetrischen Analyse (isobarer Abbau bei 10 mm Wasserdampfdruck) werden die Hydrate des $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ und beider Tertiärvanadate (Ortho- und Pseudovanadat) untersucht und danach präparativ die gefundene Hydrate nach Möglichkeit über Dampfdruckpuffern und im trockenen Gasstrom dargestellt und röntgenographisch identifiziert. Abschließend wurde auf Kristallisierungsversuche im 4-Stoffsysteem $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ eingegangen.

am 18. Oktober 1951

F. RUNGE, Halle: Stoffliche Grundlagen der organischen Industrie.

Vortr. gab eine allgem. Übersicht über die Grundstoffe Kohle, Erdöl, Erdgas, Braunkohle, Holz und Früchte und ihre Verwendung für zahlreiche neue chemische Produkte.

W. KÖHLE R, Rositz: Moderne Destillier- und Spaltverfahren für die Verarbeitung von Braunkohlenteer.

Braunkohlenteer kann man heute ebenso kontinuierlich destillieren und fraktionieren wie Erdöl. Wesentlich ist, daß eine doppelte Destillation des Paraffinölteiles für die Erzeugung eines handelsüblichen Weißpaffins nicht mehr notwendig ist³⁾. Der Spaltprozeß am Braunkohlenteer ist am besten großtechnisch auszunützen, wenn man statt Benzin bevorzugt Dieselöl als Hauptdestillat anfallen läßt und als Nebenprodukt nicht Koks, sondern paraffinarmes Teerpech gewinnt, zumal letzteres neuerdings große Bedeutung für die Erzeugung von Straßenbaubindemittel erlangt hat. Der Braunkohlenteerspaltprozeß arbeitet also unter verhältnismäßig milden Bedingungen in der Gemischtpause nach dem Entspannungsprinzip und berücksichtigt dabei die hohe Reak-

³⁾ Chem.-Ing.-Technik 22, 418 [1950].

tionsfreudigkeit und den geringen Wasserstoffgehalt des Teeres, der, wenn er frei von Wasser und Brikettstaub ist, ohne weitere Vorbehandlung direkt verarbeitet werden kann. Die ältere Arbeitsweise sieht keine Pechkonzentrierung vor, während die weiter entwickelte Form unter Vakuum das anfallende Weichpech konzentriert und damit eine verbesserte Ausbeute an Benzin und Dieselöl gewährleistet. — In letzter Zeit hat man das Destillations- und Spaltverfahren für Braunkohlenteer zu einer kombinierten Arbeitsweise weiterentwickelt, wonach man in einer Anlage unter breiterer Variierbarkeit gleichzeitig auf Paraffinöl destilliert und auf Kraftstoffe erarbeitet. Damit kann man sich der Marktlage und dem jeweiligen Bedarf an Hartparaffin einerseits und Kraftstoffen andererseits weitestgehend anpassen.

E. KRELL, M. THÖNER und G. WISCHOF SKY, Leipzig: Nutzbarmachung von Mittelölphenol-Destillaten und Herstellung typgerechter Preßmassen. (vorgetr. von G. Wischofsky).

Die Rohstofflage verlangt die Ausnutzung aller geeigneten Phenolkörper für die Preßmassenproduktion, so daß ein sog. Mittelölphenoldestillat der SAG „Synthese“, Teerverarbeitungswerk Rositz, mit 62% Phenolkörpern neben 8% Basen, 4% Säuren, 1% Schwefel und 25% Neutralöl auf Verwertbarkeit untersucht wurde. Zur Isolierung der Phenolkörper wurden Extraktionsmethoden mit selektiven Lösungsmitteln sowie destillative Trennverfahren wie Schleppmittel- und extraktive und azeotrope Destillation herangezogen, die jedoch keine wirtschaftliche Arbeitsweise ergaben.

Man ging daher zur Direktverarbeitung eines durch großtechnische Grobdestillation gewonnenen Destillates mit 14–25% Neutralöl über und erzielte brauchbare Harze, die mit normal härtenden Novolacken für die Herstellung von Preßmassen verwendet werden. Wesentlich ist, daß alkalisch mit Phenol-Überschüß kondensiert und nach der Kondensation das noch vorhandene Phenol zusammen mit den Neutralölen azeotrop abdestilliert wird. Zur Zeit laufen großtechnische Versuche zur Herstellung typgerechter Preßmassen nach diesem Verfahren.

A. NAUMAN N, Leipzig: Ein Beitrag zur Kenntnis der Isolierung und Identifizierung von Basen aus Braunkohlenrohsäure.

Im Wasserdampfdestillat konnten Pyrole, organische Schwefelverbindungen und NH_2 -Gruppen nachgewiesen werden. In den Crackprodukten lassen sich Pyridin, Chinolin-, iso-Chinolin-, Anilin- und Picolin-Derivate nachweisen.

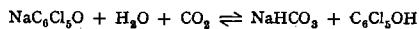
W. LANGENBECK, Halle: Synthese von Fettsäuren aus Acetaldehyd.

Auf Grund der Arbeiten von R. Kuhn und Mitarbeitern über die Synthese von Polyenalen aus Acetaldehyd und Crotonaldehyd wurden vom Vortr. seit 1936 Versuche zur Verbesserung der Polyenalsynthese durchgeführt. Die Nebenreaktionen, Bildung von cyclischen und harzigen Nebenprodukten, lassen sich weitgehend vermeiden, wenn man Acetaldehyd bei -10°C mit Hilfe eines Gemisches von sek. Aminen und organischen Säuren kondensiert. Es hat sich gezeigt, daß zu jedem untersuchenden sek. Amin eine oder mehrere optimal wirkende Säuren gehören. Besonders groß ist die Ausbeute an höhermolekularen Polyenalen bei Anwendung eines Gemisches von Methylbenzylamin und Benzoësäure, ferner von Dimethylamin und Triehlorphenol. Es gibt eine optimale Konzentration für die Katalysatorgemische, bei denen man die beste Ausbeute an höheren Polyenalen erhält. Es treten nur wenige Prozent unverwertbarer Nebenprodukte auf. Crotonaldehyd und Aldol lassen sich verwerten, da sich Crotonaldehyd bei Gegenwart von überschüssigem Acetaldehyd fast vollständig zu Polyenalen umsetzen läßt. — Für die Hydrierung der Polyenale zu Fettalkoholen wurden neue Ni-Katalysatoren entwickelt, die als „Mischformiat-Kontakte“ bezeichnet werden. Mischkristalle aus Ni-Formiat und Mg-Formiat werden im H_2 -Strom zu feinverteiltem Ni zersetzt. Brauchbar war auch das komplexe Bariumhexaformato-nickelat. Mit dem entsprechenden Cu-Komplex erhält man hochaktive Cu-Kontakte. — Die Fettalkohole ließen sich im Laborversuch mit Hilfe von Stickstoffdioxyd zu Fettsäuren oxydieren (Verfahren von Maurer). Es wird auf eine mögliche Bedeutung der Polyenale für die Kunststoff-, Heilmittel- und Farbstoffschemie hingewiesen.

A. SIMON und H. TÖN JES, Dresden: Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumpentachlorphenolat bei der Holzimprägnierung (vorgetr. von H. Tönjes).

Während Imprägnierungen nach USA-Berichten aus gewissen Erdöllösungen vorgenommen werden, verwendet man in Deutschland wäßrige Lösungen des Natriumsalzes. Nun ist aber dieses Salz leicht wasserlöslich. Um es vor dem Ausgewaschenwerden zu schützen, muß man es nach dem Eindringen ins Holz zu wasserunlöslichem freiem Pentachlorphenol umsetzen.

Die Wasserlöslichkeit des Na-Salzes fanden die Vortr. beträchtlich (bei 20° C 22,4%). Durch Imprägnierversuche an Holzklötzen im Vakuum wurde die Salzaufnahme und durch Auslaugversuche an verschieden lang gelagerten Klötzen die Auswaschbarkeit des Na-Salzes ohne Zusätze und nach Einwirkung von CO₂ festgestellt. Bei geringer Salzkonzentration pro Klötzen ergab sich zunächst eine gute Fixierbarkeit des Pentachlorphenols durch Einwirkung von CO₂. Bei höherer Konzentration war diese nicht besonders merklich. Es findet folgende Umsetzung statt:



Das Gleichgewicht ist im 1. Fall weiter nach rechts verschoben, im 2. weiter nach links.

Es ist vom Partialdruck freier Kohlensäure abhängig. Untersucht man die Auslaugbarkeit des Na-Phenolats direkt nach der Begasung mit CO₂, so ist die Auslaugbarkeit sehr gering, aber schon nach 24 stündigem Lagern des Holzes an der Atmosphäre hat sich das Gleichgewicht von rechts nach links verschoben, und das Phenolat ist weitgehend auslaugbar. Außer den Versuchen mit CO₂ wurde über solche mit sauren Salzzusätzen berichtet, die das Na-Salz des Phenolats in das freie Pentachlorphenol verwandeln.

G. HENSEKE, Greifswald: *Osonhydrazone, eine neue Verbindungsklasse der Zucker. Zur Kenntnis der Osazon-Bildung*⁴⁾.

A. LEHMANN, Piesteritz: *Aktivitätsmeßmethoden von Ruß*.

Vortr. berichtete über verschiedene Methoden, die es gestatten, die Aktivität von Ruß vor der gummitechnischen Verarbeitung zu messen. Als eine weitere Methode wird die Messung der bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an Ruß auftretenden Adsorptionswärme angegeben.

K. SCHWABE, Dresden: *Physikalisch-chemische Studien an Hexachlorcyclohexanen*.

Das polarographische Verhalten der isomeren Hexachlorcyclohexane einerseits und ihr Löslichkeitsverhalten andererseits waren Veranlassung, weitere physikalisch-chemische Eigenschaften dieser Stoffe zu untersuchen. Nachdem bei dem α, β, γ und δ-Hexachlorcyclohexan additive Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln gefunden worden war, wurde das Löslichkeitsverhalten anderer organischer Isomeren in dieser Richtung vergleichsweise geprüft. Es ergab sich, daß die additive Löslichkeit bei anderen Isomeren meistens auftritt, wenn polare Lösungsmittel verwendet werden. In unpolaren Lösungsmitteln zeigen isomere Verbindungen eine höhere Löslichkeit in einer an einem anderen Isomeren schon gesättigten Lösung als im reinen Lösungsmittel. Die Löslichkeit der Hexachlorcyclohexane wird durch Zusatz polarer Stoffe in verschiedener Weise beeinflußt. Die größte Löslichkeitsveränderung erfährt das γ-Isomere. Um das Löslichkeitsverhalten aufzuklären, wurden die Polarisierbarkeit und die Dipolmomente des α, β, γ und δ-Hexachlorcyclohexans gemessen. Die Polarisierbarkeit hat für alle vier Isomeren den gleichen Wert. Die Werte für das Dipolmoment ergaben gute Übereinstimmung mit neuen amerikanischen Messungsergebnissen. Das Löslichkeitsverhalten wird offenbar durch Dipolkräfte und weniger durch Dispersionskräfte beeinflußt.

A. SIMON und *D. JENTZSCH*, Dresden: *Neue Ergebnisse in der quantitativen Raman-Spektroskopie* (vorgetr. von *D. Jentzsch*).

Die Genauigkeit, die man bei der quantitativen Raman-Spektral-Analyse erreichen kann, ist unter anderem im wesentlichen abhängig von der Güte der Raman-Spektren selbst. Wie bei jedem Streueffekt, so ist auch beim Raman-Spektrum das Auftreten eines kontinuierlichen Untergrundes sehr störend, der auch photometrisch die Intensitätsbestimmungen von Linien außerordentlich erschwert. Dieser kontinuierliche Untergrund ist dadurch zu unterdrücken, daß man möglichst selektive Filter verwendet, die z. B. das blaue Triplet 4358 Å praktisch allein durchlassen. Je intensiver sich die Substanzlinien über dem Untergrund abheben, um so empfindlicher sind die analytischen Bestimmungen möglich.

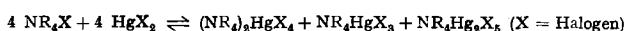
Vortr. haben deshalb auf Kupfertetrammin-Basis durch verschiedene Alkalialsalz-Zusätze Zusatzfilter für die Raman-Spektroskopie bei Anregung durch die blaue Linie 4358 Å entwickelt. Die Selektivität dieser Filter gestattet es, mit Quecksilberhochdruckbrenner zu arbeiten, die durch ihre hohe Intensität die Belichtungszeiten für einzelne Substanzen herabsetzen. Durch Anwendung der Brennertypen PRK II in Verbindung mit einer Kupfertetramminsulfat-Lösung, die zusätzlich Ammoniumsulfat enthält, gelang es, gut auswertbare Raman-Spektren auf dem Gebiete der Hexachlorcyclohexane zu gewinnen. In technischen Produkten konnten, gleichgültig welcher Herkunft, sowohl α- als auch γ-

HCH quantitativ bis auf etwa 3–4% genau bestimmt werden. Es wurde eine Kammer mit 6 Hochdruckbrennern entwickelt, die erhebliche Verkürzung der Belichtungszeiten ermöglicht und mit selbsttätigen Überwachungs- und Schaltvorrichtungen versehen ist, die ein halbautomatisches Arbeiten gestatten.

K. CRUSE, Aachen: *Die Bestimmung von Quecksilberkomplex-Bildungskonstanten aus Leitfähigkeitmessungen*.

Es wird über Untersuchungen berichtet, die in Abkehr von bisher üblichen Verfahren die Bestimmung der Bildungskonstanten von Tetraäthyl-ammoniumhalogeno-merkuraten aus Leitfähigkeitsdaten in Acetonitril zum Ziele hatten.

Verfolgt man die Leitfähigkeit von Lösungen von Quecksilber(II)-halogenid und Tetraäthyl-ammoniumhalogenid bei von 10:1 bis 1:10 wechselnden Mischungsverhältnissen und zwischen den Absolutkonzentrationen von 10⁻² bis 10⁻⁴ Mol Hg(II)-salz je kg Acetonitril, so zeigt der Verlauf der Leitfähigkeit im Chlorid-, Bromid- und Jodid-System deutlich die Bildung verschiedener Komplexverbindungen an. Mit Hilfe weniger Näherungen und bei Berücksichtigung der Leitfähigkeit reiner Hg(II)-halogenid- und Tetraäthyl-ammoniumhalogenid-Lösungen lassen sich die Meßkurven in vorzügliche Übereinstimmung bringen mit dem Gleichgewicht



d. h. mit dem gleichzeitigen Vorhandensein eines (2:1)-, eines (1:1)- und eines (1:2)-Komplexsalzes in der Lösung. Die Bildungskonstanten dieser Verbindungen aus den Salzen werden gegeben. Sie sind in Acetonitril beträchtlich größer und ändern sich vom Chlorid zum Jodid erheblich weniger als in Wasser als Lösungsmittel.

Es ist zu erwarten, daß derartige Messungen in weiteren Lösungsmitteln interessante Aufschlüsse über den Einfluß der Solvation der Quecksilbersalze auf die Komplexbildungskonstante gestatten werden.

J. WIEGMANN, Berlin: *Oxydations- und Reduktions-Vorgänge, verfolgt mit dem Feldelektronen-Mikroskop*.

Es wurde das Verhalten von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser auf der Wolfram-Spitze eines Feldelektronen-Mikroskops bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Aus Wasser wird bei etwa 1300° Wasserstoff abgespalten, bis etwa 2000° bleibt eine Sauerstoff-Bedeckung der Wolfram-Oberfläche bestehen. Kühlt man ab, so setzt bei etwa 1200° eine Rückreaktion ein unter neuer Bedeckung der Wolframspitze mit Wasser. Schließlich konnte gezeigt werden, daß eine Wasserstoff-Bedeckung der Wolframspitze durch Sauerstoff verdrängt wird. Z. Zt. werden Bildungsbedingungen bei der Ammoniaksynthese im Feldelektronen-Mikroskop untersucht.

J. NELLES, Schkopau: *Bedeutung und Probleme der Acetylen-Chemie in Mitteldeutschland*.

Es wurde die Bedeutung und Entwicklung der Acetylen-Chemie in Mitteldeutschland geschildert und dabei insbes. die Entwicklung nach 1945 beleuchtet. Die Faktoren, die zur Steigerung der Carbidproduktion um mehr als 50% ohne Neubau von Öfen führten, wurden erläutert und festgestellt, daß es möglich war, die Carbid-Herstellung zu rationalisieren. Insbes. hat die Entwicklung des „Schkopauer Ofens“ wesentliche Fortschritte gebracht. Hieran anschließend wurden einige Entwicklungen auf dem Gebiete der Carbid-Folgeprodukte geschildert. z. B. die Verbesserung der Feinstreinigung von Acetylen für die Acetaldehyd- und Äthylen-Erzeugung durch Verwendung von Quecksilberchlorid als Katalysator, den Ersatz von Kieselgel durch einen neuen Träger auf Basis Kaolin (bei 900° gebrannt) in den Katalysatoren für Gasreaktionen (insbes. der Hydrierung mit und ohne Druck), die laboratoriumsmäßige und fabrikatorische Weiterentwicklung der Acetylenchemie nach Reppe, spez. die Möglichkeiten zur Erzeugung von Rohstoffen für synthetische Fasern auf Grund dieser Arbeiten.

Den Abschluß des Vortrages bildeten die Schkopauer Arbeiten über den Tieftemperaturkautschuk, die vom Laboratoriumsmaßstab bis zur Betriebsgröße entwickelt wurden und die neue interessante Kautschuktypen der Praxis zugänglich machen.

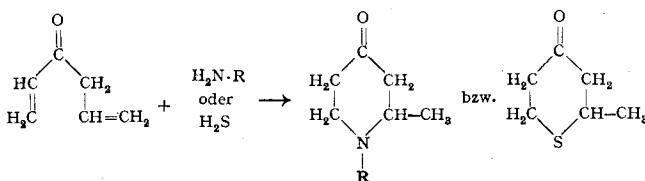
am 19. Oktober 1951

I. N. NASAROW, Moskau: *Acetylenchemie in der UdSSR*.

Vortr. befaßte sich u. a. mit den Umsetzungen des Vinyl-acetylen mit Ketonen zu Carbinolen, mit den Reaktionen des Divinylketons und der Vinylallylketone. Alle Vinyl-Derivate werden über das Acetylen gewonnen und stellen selbst wieder den Grundkörper für wichtige und interessante Synthesen dar.

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 355 [1951].

Besondere Bedeutung kommt dem Vinylallylketon zu, das u. a. mit Aminen oder Schwefelwasserstoff zu heterocyclischen Verbindungen umgesetzt werden kann.



Vortr. gelang u. a. die Synthese des Cyclo-pentano-phenanthren-Gerüsts und seiner Derivate. Dabei werden einfache Reaktionen der Acetylen-Chemie unter gleichzeitiger Verwendung der Dien-synthese benutzt. Entspr. Arbeiten in der Sterin-Reihe werden für die Medizin wichtig werden können.

W. TREIBS, Leipzig: *Synthesen mit Dicarbonsäure⁵⁾.*

H. KLARE, Schwarza: *Kritische Betrachtungen zur Herstellung von Perlon.*

Es werden für die Hauptphasen der Fabrikation – die Polymerisation, den Spinnprozeß und die textile Aufarbeitung – eine Reihe von Verfahren behandelt, die der Konzentrierung bzw. Beschleunigung des Fabrikationsprozesses dienen.

Für den Bereich der Spinnerei z. B. wird das bereits früher ausgeübte Bandspinnverfahren kritisch besprochen und die Möglichkeit eines Direktspinnverfahrens unter Umgehung der festen Phase in Form von Schnitzeln skizziert. Auf Grund der durchgeführten Laboratoriumsarbeiten und halbtechnischen Arbeiten zeichnen sich die Möglichkeiten ab, die es gestatten, in nicht zu ferner Zeit das Fabrikationsverfahren zur Herstellung von Perlonseide auf wesentlich weniger als 10 Fabrikationsphasen zu konzentrieren.

A. MATTHES, Wolfen: *Reaktionskinetik der Polyamid-Bildung.*

E. JENCKEL und G. COSSMANN, Aachen: *Quellung und Entquellung vernetzter Polymerisate in schlechten Lösungsmitteln.*

Es wurden an vernetztem Polystyrol und Polymethacrylester die Löslichkeitskurven mit schlechten Lösungsmitteln aus der Temperatur beginnender Trübung bestimmt. (Entmischung in zwei flüssige Phasen). Bei geringem Vernetzungsgehalt beobachtet man noch vollständige Löslichkeitskurven, ein wenig zu höheren Temperaturen verschoben. Bei höheren Gehalten an Vernetzer läßt die begrenzte Quellung nur noch einen Teil des polymerisat-reichen Astes erkennen. In einem Destillationsgerät läßt sich das Gleichgewicht Lösungsmittel – gequollenes Gel auch bei erhöhter Temperatur verfolgen. Etwa bei der Einfriertemperatur der reinen Polymerisate entquellen die Gele, und zwar in etwa der gleichen Weise in schlechten und in guten Lösungsmitteln. (Quellungskurve). Bei schlechten Lösungsmitteln schneidet die Löslichkeitskurve die Quellungskurve, so daß das Polymerisat mit steigender Temperatur zunächst noch etwas aufquillt, dann aber stark entquillt.

Die Tendenz der Netzbögen im Netzwerk des Polymerisats zur Verknäuelung kann nicht allein die Ursache der Entquellung sein, denn sie steigt proportional der absoluten Temperatur, ebenso wie die Tendenz zur Lösung, ausgedrückt durch den osmotischen Druck. Vielmehr muß man annehmen, daß mit der Temperatur die Beweglichkeit der Ketten (das ist die Zahl der statistischen

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 487 [1951].

Rundschau

„Pestox III“, Oktamethyl-tetra-pyrophosphorsäureamid,¹⁾ eines der wichtigsten systemischen Insektizide, wurde von der englischen Herstellerfirma Pest Control Ltd. zur Ehre des ersten deutschen Herstellers, Dr. G. Schrader, Leverkusen, in „Schradan“ umbenannt. Systemische Insektizide sind solche, die von der lebenden Pflanze durch Blätter und Wurzeln aufgenommen werden und etwa 3–4 Wochen in ihr verbleiben, so daß fressende und saugende Insekten getötet werden. Bo. (298)

Mit einem thermoluminescenten Phosphor, CaSO_4/Mn , wurde die extreme ultraviolette und Röntgen-Strahlung der Sonne mit einer V 2-Rakete in Höhen von 123 bis 187 km gemessen. In den

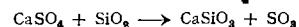
¹⁾ Vgl. die Monographie Nr. 62 zu dieser Ztschr. von G. Schrader: „Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen; 2. erweiterte Auflage in Vorbereitung. Verlag Chemie Weinheim.

Einheiten pro Netzbogen) ungefähr exponentiell zunimmt. Dann ist wesentlich unterhalb der Einfriertemperatur die Kette starr, wesentlich oberhalb aber beweglich.

A. SIMON, E. KLÜGEL und F. THÜMMLER, Dresden: *In Umwandlung begriffene Phasen als hochaktive Zwischenstufen (Hedvall-Effekte) in den Systemen $\text{CaSO}_4/\text{Quarz}$; $\text{CaSO}_4/\text{Cristobalit}$ und $\text{CaSO}_4/\text{Tridymit}$ und $\text{CaSO}_4/\text{Quarz}/\text{Salze}$ sowie $\text{CaSO}_4/\text{Tridymit}/\text{Salze}$ (vorgetr. von A. Simon).*

In der Grobkeramik, bei Dachziegeln, Biberschwänzen und Hohlziegeln treten häufig Zerstörungen auf, die durch CaSO_4 hervorgerufen werden, das nach dem Brennen als wasserfreies Salz in den Ziegeln vorliegt, dann aber unter der Wechselwirkung von Regen und Sonnenschein sich hydratisiert und beim Auskristallisieren infolge größerer Raumbeanspruchung sog. Treibarbeit leistet. Wir hatten schon früher beobachtet, daß ein Zusatz von wenigen Prozent Alkalihalogeniden eine Zersetzung des CaSO_4 während des Brennens herbeiführt, ohne diese Wirkung aufzuklären zu können, da das NaCl beim Brennprozeß verdampft.

In neueren Untersuchungen wurde gefunden, daß z. B. Alkalisalze eine Umwandlung des Quarzes in Cristobalit und Tridymit herbeiführen. Cristobalit sowohl wie Tridymit sind reaktionsfähiger als Quarz und zersetzen das CaSO_4 nach



An Hand von tensiometrischen, röntgenographischen und Dichtemessungen ergibt sich, daß die drei Modifikationen des SiO_2 in der Reihenfolge Quarz, Cristobalit, Tridymit steigend wirksam sind. Ganz hervorragende Wirkung erzielt man aber während der Umwandlung des Quarzes, also im System Quarz/ $\text{NaCl}/\text{CaSO}_4$. Das NaCl katalysiert die Umwandlung Quarz – in Cristobalit, dabei treten hochaktive, in Umwandlung begriffene Zwischenstufen auf, die das CaSO_4 völlig zerlegen (Hedvall-Effekte) und dadurch die Ausblühungen verhindern.

K. WIECHERT, Greifswald: *Die Darstellung organischer Fluor-Verbindungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff.*

Vortr. gab eine Übersicht über die neuere Entwicklung der organischen Fluor-Chemie: Anlagerung von HF an Olefine bei tiefen Temperaturen, sonst Polymerisationsgefahr. Fluorwasserstoff-Überschüsse können Polymerisation auslösen. Ist das erste Fluor-Atom von einem Kohlenstoffatom angelagert worden, so wird das zweite Fluor-Atom an das gleiche Kohlenstoff-Atom angelagert. Es wurde sodann der Austausch von anderen Halogenen gegen Fluor behandelt und auf die Verwendung von Fluor-Überträgern, insbes. anorganische Salze, wie etwa AgF , spezieller eingegangen.

G. ZIMMERMANN, Rostock: *Neuere Methoden der Papierchromatographie. (Unter Verwendung von Papieren aus der DDR)*⁶⁾.

am 20. Oktober 1951

E. THILO, Berlin: *Strukturchemische Untersuchungen von Silikaten⁷⁾.*

H. H. FRANCK, Berlin: *Welche Überleitungen und Übertragungen für die angewandte Silicat-Chemie ergeben sich aus den Befunden von Prof. Thilo?*

K. M. MALIN, Moskau: *Entwicklung der Düngemittel in der UdSSR.*

P. BEYERSDÖRFER, Weißwasser: *Das System $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ beim Erhitzen in oxydierender und reduzierender Atmosphäre.* [VB 329]

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 111 [1951]. ⁷⁾ Vgl. ebenda 68, 201 [1951].

Wellenlängen von 1 bis 8 Å, 1050 bis 1340 Å und 1230 bis 1340 Å sind Filter aus Be, LiF und CaF_2 benutzt worden. Vergleiche der Versuche mit und ohne Filter zeigen, daß die Sonne mindestens die Temperatur von 6000° abs. eines schwarzen Körpers haben muß. (Physic. Rev. 83, 792/97 [1951]). –W. (277)

Konzentrierte Borsäure-Lösungen sind wesentlich stärker sauer, als es dem pK der Borsäure von 9,2 entsprechen würde. Eine 0,65 molare Borsäure läßt sich deshalb nicht mit Lauge gegen Methylrot titrieren. Man nimmt an, daß in diesen Lösungen ein stark dissoziertes, monobasisches, komplexes Poly-Borsäure-Ion existiert, das im Durchschnitt aus 3,2 monomeren Borsäuren besteht. Die 2proz. Lösung, die für die modifizierte Kjeldahl-Bestimmung nach Winkler (diese Ztschr. 26, 231 [1913], Van Slyke u. Mitarbb. J. biol. Chemistry 141, 681 [1941]) verwen-