

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 Aroylgyoxylsäureamiden. 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 $-OH$ durch das isostere $-NH_2$ und $=O$ durch $=NH$ ersetzt ist. Die Abkömmlinge der Schwefelsäure gewinnt man, wenn man NH_3 mit O_3SCl_2 bzw. mit SO_3 umsetzt (vgl. z. B. Hantzsch, Ephraim, Baumgarten). O_3SCl_2 reagiert mit überschüssigem flüssigem NH_3 in dem Sinn, daß 5 O_3SCl_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 $H_2N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot NH_2$ und das Triammoniumsalz der Imidodisulfonsäure. Analog O_3SCl_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 Amid und Imiden der Schwefelsäure $(NH_4)_2S_2O_8$.

Es lag nahe zu versuchen, die Amide und Imide der schwefligen Säure analog zu gewinnen wie die entsprechenden Verbindungen mit S^{6+} . 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 Sulfonimids, das sich in $H_2N \cdot SO \cdot NH \cdot SO \cdot NH_2$ umwandeln läßt. Aus diesem Imido-disulfonamid 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 einen roten festen, in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoff umlagern, dessen Analyse und Molegewicht der Formel $SONH$ ebenfalls entspricht. Für die gelben Kristalle wurde die Strukturformel $O=S=NH$ (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 $S_2O_4^{2-}$ verbindet, arbeitet. Diese Reaktionsweise ist die eines Oxims; chemisches Verhalten und UV-Absorptionsspektrum sprechen

für die Formel $\begin{matrix} S=N=O \\ | \\ H \end{matrix}$ für die Verbindung. Bei dem Imid der

schwefligen 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 Olefinen 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 $-OOH$ und $-OCH_3$ (bzw. $-OOH$ und $-OCOCH_3$)-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, Wöln: 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 zurückzugewinnen.

LEHMANN, Berlin: Über die Darstellung von Selentrioxyd¹⁾.

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 Bindungen 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 Zustande 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 zwar 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- γ - Fe_2O_3 im Hinblick auf seine Verwendung als Magnet-Ton-Träger (vorgetr. von R. Schrader).

Es wurde eine Apparatur beschrieben, die größere Mengen γ - Fe_2O_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 Tensiometer durch Reduktion der γ - Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 mit CO gemessen. Gegenüber γ -Eisenoxiden, 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 lieferte erwartungsgemäß ein akustisch hochwertiges Magnetophonband.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 380 [1951].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 133 [1950].