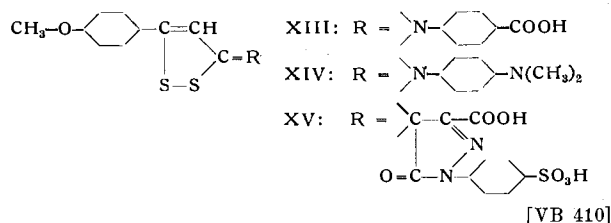


Intraduodenal mit 10 mg/kg appliziert wirkte VII etwa doppelt so stark wie 3-Anisyl-trithion; es hat zudem den Vorteil besserer Löslichkeit. Auch das Oxim des 3-Anisyl-trithion zeigt choleretische Wirkung (Persönl. Mitteilung von Eichenberger und Lütt-ringhaus). Sie ist also nicht spezifisch an die -S-S-C=S-Gruppe der Trithione gebunden. — Das wasserlösliche Pyrazolon-Derivat XV war auch in Dosen über 100 mg/kg nicht wirksam, obwohl seine Resorption aus der Rotfärbung der Tiere hervorgeht. Am Kreislauf und der Atmung der narkotisierten Katze (Numal) sowie an nicht narkotisierten Ratten zeigten die verwendeten Dosen keine besonderen toxischen Wirkungen.



GDCh-Ortsverband Münster und Chem. Kolloquium der Universität

am 21. Juli 1952

H. SCHÄFFER, Stuttgart: Über die analytische und präparative Chemie der Elemente Niob und Tantal.

Zunächst wurden verschiedene in der Literatur empfohlene Arbeitsweisen zur Analyse von Nb₂O₅-Ta₂O₅-Gemischen diskutiert. Näher behandelt wurden die Methoden 1 und 2.

1. Methode von Merrill (1921). Nb₂O₅ löst sich in SeOCl₂-H₂SO₄ bei 200° schnell, Ta₂O₅ aber nur sehr langsam. Merrill nimmt an, daß auf diese Weise das Niob aus Nb₂O₅-Ta₂O₅-Mischungen herausgelöst werden kann.

Es wurde gezeigt, daß Nb₂O₅ und Ta₂O₅ eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Die Mischphase besteht im Ta₂O₅-reichen Gebiet aus der T-Modifikation, im Nb₂O₅-reichen Gebiet aber aus der M-Modifikation. Die M-Form löst sich in SeOCl₂-H₂SO₄ — und ebenso in 80proz. Schwefelsäure — schnell, die T-Form aber nur langsam. Die Lösungsgeschwindigkeit hängt nicht wesentlich vom Niob-Gehalt, sondern in erster Linie von der Struktur der festen Phase ab. Eine Nb-Ta-Analyse kann hierauf nicht gegründet werden.

2. Arbeitsweise nach Ruff und Thomas (1926). Nb₂O₅ ist leicht mit H₂ bei 900° zu NbO₂ reduzierbar. Reines Ta₂O₅ wird nicht reduziert. Der Gewichtsverlust bei der Reduktion gilt als Maß für den Nb-Gehalt in Nb₂O₅-Ta₂O₅-Mischungen.

Neuere Untersuchungen haben ergeben, daß auch diese Arbeitsweise als Analysenverfahren ungeeignet ist: die Pentoxyde und die Dioxyde des Niobs und Tantals bilden Mischkristalle und die an sich erheblichen Unterschiede in der Reduzierbarkeit der beiden Pentoxyde reichen nicht aus, um die durch die Mischkristallbildung hervorgerufene Störung zu überwinden.

3. Ferner wurden behandelt: die Existenz von Niob-Tantalsäure-Mischphasen im Gleichgewicht mit wäßrigen Lösungen und ihre Bedeutung für die Niob-Tantal-Trennung. Die Abtrennung der Begleitelemente Ti und Sn von Nb und Ta als leichtflüchtige Chloride. Die indirekte Niob-Tantal-Bestimmung durch Wägung der Chloride und der Oxyde. Das Schmelzdiagramm NbCl₅-TaCl₅ und seine Anwendung zur Niob-Tantal-Analyse. Wege zur Reindarstellung von Niob- und Tantal-Präparaten. Dabei wurde besonders auf die Eignung der Tetrachloride NbCl₄ und TaCl₄ zur Darstellung reiner Nb- und Ta-Präparate hingewiesen.

H. G. [VB 406]

GDCh-Ortsverband Münster

am 14. Juli 1952

ANTWEILER, Bonn: Neuere Ergebnisse bei der quantitativen Mikroelektrophorese und Mikrodifffusion.

Bei der quantitativen Elektrolyse eines Proteingemisches werden durch das Vermessen der Dichtesprünge an den wandernden Fronten die „apparenten“ d. i. unkorrigierten Konzentrationen der Komponenten der Protein-Lösung erfaßt. Diese Konzentrationswerte bedürfen einer Korrektur, um die wahren Konzentrationen der Komponenten in der Lösung zu bestimmen. Die Korrektur kann in erster Näherung rechnerisch erfaßt werden, wenn den Betrachtungen über die Konzentrationsverschiebungen

bei einer Elektrolyse die Gültigkeit der „beharrlichen Funktion“ von Kohlrausch¹⁾ zu Grunde gelegt wird.

Armstrong, Budka und Morrison²⁾ fanden bei der Untersuchung eines Serums mit der Makroelektrophorese, daß die im Experiment bestimmten Korrekturwerte etwa 200 % größer waren als die Korrekturwerte, die die Theorie verlangte. Im Gegensatz hierzu zeigten eigene Versuche mit der Mikroelektrophorese an bekannten Protein-Mischungen (Albumin/Fibrinogen und Albumin/α₂-Globulin) eine ausreichende Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie: die berechneten und gefundenen Korrekturwerte stimmten innerhalb ± 30 % miteinander überein. Bei den von uns untersuchten Systemen zeigte sich somit kein Widerspruch zwischen den Versuchen und der Theorie der wandernden Fronten nach Kohlrausch.

Bei weiteren Versuchsreihen, über die berichtet wurde, konnte die Konzentration der frei beweglichen, schnellen Ionen neben Hochmolekularen und den an ihnen adsorptiv gebundenen schnellen Ionen erfaßt werden. Die zu untersuchende Lösung wurde mit einer zweiten Lösung überschichtet, die eine bekannte Konzentration der schnellen Ionen enthielt. In einer Versuchsreihe wird die bekannte Konzentration der überschichteten Lösung solange variiert, bis die Diffusionskurve nur das Bild der hochmolekularen Komponente zeigt; bei diesem Versuch ist die bekannte Konzentration der überschichteten Lösung gleich der unbekannten Konzentration der schnellen, adsorptiv nicht gebundenen Ionen in der zu untersuchenden Lösung.

[VB 407]

Kolloquium der chemischen Institute der Universität Tübingen

am 4. Juli 1952

A. ROEDIG, Würzburg: Einige Probleme der Synthese und Konstitutionsbestimmung bei höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen.

Neben den hauptsächlich von H. J. Prins bearbeiteten Kondensations- und Polymerisationsreaktionen niederer Polychlorolefine kommt für eine Synthese von höheren aliphatischen Polychlor-Verbindungen die vom Vortr. untersuchte aufbauende Dechlorierung geeigneter Poly- und Perchlorkohlenstoffe mittels Al, Zn oder Cu in Betracht^{3,4)}. Die Darstellung der so aus Perchlorpropylen erhältlichen C₆Cl₈-Verbindungen konnte erheblich verbessert und ihre Konstitution mit G. Voss bewiesen werden.

Durch Einwirkung von alkoholischer KOH in Aceton-Lösung auf Perchlorhexadien-(1,5), das primäre Kupplungsprodukt des Perchlorpropylens, sind die beiden stereoisomeren Perchlorhexatriene-(1,3,5) (α-C₆Cl₈ flüssig, β-C₆Cl₈ Fp 72°) nunmehr leicht zugänglich geworden. Die glatte Erzeugung von Doppelbindungen nach diesem Verfahren ist eine allgemeine Reaktionsweise von Polychlor-Verbindungen, deren Struktur keine HCl-Abspaltung zuläßt. Weitere mit K. Wöhlisch untersuchte Beispiele für diese Dechlorierungsreaktion wurden angegeben.

Perchlorpolyene sind praktisch nur noch „formal ungesättigte“ Verbindungen. Die Perchlorhexatriene geben keine Additions- und Polymerisationsreaktionen, sind nicht katalytisch hydrierbar und werden von Ozon nicht angegriffen. Dagegen haben sie eine bemerkenswerte Neigung sich unter Fünfringbildung zu isomerisieren (Umlagerung zu γ-C₆Cl₈ Fp 183°). Die genannten Eigenschaften sind zum mindesten teilweise verständlich, wenn man die Häufung der polaren und stark raumerfüllenden Cl-Atome bedenkt, die eine erhebliche sterische Hinderung der Mesomerie erwarten läßt.

Die Cyclisierungstendenz von Poly- und Perchlorpolyenen erschwert allgemein ihre Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung. Vortr. fand zur Unterscheidung von Ketten- oder Ringstruktur bei Polychlor-Verbindungen die Reduktion mit Zn in alkoholischer Lösung geeignet. Rein aliphatische Verbindungen gehen dabei in Polyacetylene über. Perchlorbutadien lieferte mit 25 % Ausbeute Diacetylen, das als Hexabrombuten (Fp 183°) identifiziert wurde. Die beiden Perchlorhexatriene ergaben dementsprechend Triacetylen, welches nach Überführung in die Grignard-Verbindung mit Cyclohexanon als Bis-[(1-Oxy-cyclohexyl)-(1)-triacetylen (Fp 164°)⁵⁾ erfaßt werden konnte.

Die Reduktion mit Zn in Alkohol ist u. U. auch zur Festlegung der Stellung von H-Atomen in polychlorierten Ketten brauchbar, da wasserstoffhaltige Polychlor-Verbindungen nur dann einen Acetylenkörper ergeben können, wenn einzelne end-ständige H-Atome vorhanden sind.

[VB 409]

¹⁾ F. Kohlrausch, Ann. Physik. N. F. 62, 209 [1897]. V. J. Dole, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1119 [1945].

²⁾ S. H. Armstrong, M. J. E. Budka u. K. C. Morrison, J. Amer. Chem. Soc. 69, 416 [1947].

³⁾ A. Roedig, Experientia 4, 305 [1948].

⁴⁾ A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 569, 161 [1950]

⁵⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].