

W. LAUTSCH, Berlin: *Fermentmodelle und ihre Beziehungen zu den Einschlufverbindungen*⁵⁾.

G. JANDER, Berlin: *Über die Rolle des Wassers in der Chemie der Essigsäure*.

Die wasserfreie Essigsäure als wasserähnliches Lösungsmittel zu betrachten, ergibt sich aus folgenden Merkmalen:

1.) Gutes Auflösungsvermögen für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen.

2.) Geringes elektrisches Leitvermögen; schwache Dissoziation:
 $2 \text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H})^+ + (\text{CH}_3\text{COO})^-$

3.) Relativ gutes Leitvermögen von Auflösungen zahlreicher Substanzen in Eisessig, die demnach dissoziiert vorliegen müssen.

4.) Tendenz mit abgesättigten Verbindungen oder Ionen Solvate zu bilden.

5.) Das Vorhandensein von „Säurenanalogen“ und „Basenanalogen“.

6.) Die Existenz potentieller Elektrolyte basischer Natur, d. h. Verbindungen wie zahlreiche organische Stickstoff-haltige Substanzen, die beim Auflösen eine Lösungsmittelmolekel anlagern und dann das Acetat-Ion abdissoziieren.

7.) Typ der neutralisations-analogen Reaktion.

Die Stärke der Säurenanalogen nimmt in der Reihe HClO_4 , HBr , $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , HNO_3 , CCl_3COOH ab. Sie bilden in Essigsäure solvatisierte H-Ionen, also Acetacidium-Ionen. HClO_4 - und H_2SO_4 -Lösungen haben keinen hyperaciden Charakter. Aus Molekulargewichtsbestimmungen folgt, daß die Säurenanalogen bei höheren Konzentrationen auch assoziiert vorliegen. An konduktometrischen und potentiometrischen Meßkurven wurde die gute Verfolgbarkeit der neutralisationsanalogen Reaktionen demonstriert.

Hinsichtlich der Bedeutung des Wassers in Eisessig-Lösungen ist anzunehmen, daß sein Charakter basenanalogen ist, da Essigsäure im Vergleich zu Wasser ein saureres Lösungsmittel ist. An konduktometrischen und potentiometrischen Titrationskurven wurde gezeigt, daß diese Annahme zutrifft. Wasser ist in essigsaurer Lösung mit Perchlorsäure maßanalytisch zu bestimmen, allerdings nur von 1–2 n aufwärts. In Konzentrationen von n/10 oder n/100 und geringer ist weder ein Potentialsprung noch ein Knick in der konduktometrischen Titrationskurve feststellbar, so daß also geringe Spuren Wasser bei Titrationen in absoluter Essigsäure vernachlässigt werden können.

Dieser Sachverhalt wurde belegt durch:

1.) Direkte potentiometrische Titration von 2 n HClO_4 mit 2 n H_2O -Lösung in Essigsäure.

2.) Potentiometrische Verdrängungstitration, vorgelegt 1 n H_2O mit Überschuß 1 n HClO_4 in Essigsäure, titriert mit 2 n Diäthyl-aniliniumacetat-Lösung in Essigsäure.

3.) Konduktometrische Verdrängungstitration wie 2.

Zum Vergleich wurde die konduktometrische und die potentiometrische Meßkurve der Verdrängung der schwächeren Base Li- (CH_3COO) aus perchlorsaurer Lösung mit Diäthyl-aniliniumacetat in Essigsäure gezeigt.

K. PLIETH, Berlin: *Über die Arsentrioxyde*.

Durch Stranski und seine Mitarbeiter sind die Modifikationen des Arsentrioxyds eingehend untersucht worden. Als wesentliches Ergebnis erkennt man eine Revidierung und Erweiterung der bisher geläufigen Vorstellung über den Sublimationsvorgang⁶⁾. Zu der bekannten Struktur des kubischen Arsenoliths wird die Struktur des monoklinen Claudetit I und die bei den Züchtungsversuchen der Kristalle aus der Dampfphase erhaltene neue Modifikation Claudetit II bestimmt. Im Gegensatz zum Arsenolith, der ein Molekelgitter mit As_2O_3 -Bausteinen bildet, liegen im Claudetit I und II Hauptvalenzgitter vor, die aus 2-fach unendlichen S-förmigen Schichtpaketen aufgebaut sind. Aus den Fourier-Synthesen erkennt man, daß die Dicke des Schichtpaketes beim Claudetit I 4 Å und beim Claudetit II nur 2,3 Å beträgt. Die zweite monokline Modifikation ist im ganzen lockerer gebaut, was man auch aus der geringeren Dichte von 4,01 gegenüber 4,21 g/cm³ ersieht. Die Arsenikglas-Struktur erscheint in der Nahordnung dem Claudetit ähnlicher. Diese Strukturunterschiede, einmal ein Molekelgitter mit Bausteinen, die den Dampf-molekeln entsprechen und die anderen Male Hauptvalenzgitter, bedingen nun, daß der Arsenolith eine viel größere Sublimationsgeschwindigkeit besitzt als die Claudetite und daß die Umwandlungen ineinander nur über den völligen Abbau der Ausgangsstrukturen möglich sind. Die Lösungsgeschwindigkeiten dagegen zeigen eine Überlegenheit der Claudetite gegenüber dem Arsenolith. Offenbar sind die in den Arsenik-Lösungen enthaltenen Teilchen als Bruchstücke der Strukturen aus dem Claudetit leichter als aus dem Arsenolith zu erhalten.

⁵⁾ Vorgesehen zum ausführlichen Abdruck in dieser Ztschr.

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 127, 243, 521 [1951].

IRMENGARD SCHÖNEWALD, Berlin: *Über Tribolumineszenz*⁷⁾.

Tribolumineszenz tritt fast ausschließlich an kristallinem Material auf. Es konnte durch Untersuchungen an etwa 2000 Substanzen, von denen 24 % tribolumineszierten, ein Zusammenhang zwischen Tribolumineszenzfähigkeit und Kristall- und Molekelstruktur nachgewiesen werden. Tribolumineszenz tritt vorwiegend bei Substanzen auf, die piezo- oder pyroelektrisch erregbar sind. Aber auch bei anderen Kristallstrukturen wird sie angetroffen, und zwar bei solchen, bei denen entgegengesetzt geladene Bruchflächen auftreten können. Dies setzt fixierte elektrische Ladungsträger und die Abwesenheit von elektrischer Leitfähigkeit voraus. Dieser Zusammenhang läßt einen elektrischen Charakter der Tribolumineszenz vermuten, der auch durch andere Versuche wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Die durch die Struktur bedingte Tribolumineszenz ist permanent, es gibt jedoch auch Substanzen, bei denen die Fähigkeit zu tribolumineszieren mit der Zeit abnimmt. Diese temporäre Tribolumineszenz dürfte im allgemeinen auf Gitterstörungen beruhen. Die temporäre Tribolumineszenz wurde im speziellen am Arsenolith, der regulären Modifikation des Arsens, untersucht. Bei dieser Substanz konnte das Vorliegen von für die Tribolumineszenz verantwortlichen Gitterstörungen nachgewiesen werden. Außerdem konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß sich dem elektrischen Vorgang noch ein zweiter überlagert, der auf eine sekundär erregte Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zurückzuführen ist, oder ein Rekombinationsleuchten von Gitterbausteinen darstellt.

Die Untersuchungen wurden auf Anregung von I. N. Stranski und unter Mitarbeit von G. Wolff ausgeführt.

J. D'ANS, Berlin: *Über Derivate des Wasserstoffperoxydes und Katalysen*.

Vortr. berichtet über eine größere Anzahl von eigenen Arbeiten⁸⁾.

Zur weiteren Erforschung der Autoxydation des Acetaldehydes wurden von Dipl.-Ing. Dossow hergestellt: ein Addukt der Acetpersäure mit Acetaldehyd, von dem auch ein wohlkristallisierendes Ätherat erhalten wurde; das aus Aldehyd mit H_2O_2 gewonnene Oxyäthyl-hydroperoxyd wurde mit Keten behandelt und ein α -Acetoxyäthyl- α -acetylperoxyd erhalten, während die Acetylierung des erwähnten Adduktes zu einer Spaltung führt. Endlich wurde durch Einleiten von Sauerstoff in Acetaldehyd bei -20°C und Verdampfen im Vakuum ein wohlkristallisierender geruchloser Stoff erhalten, der bei $+22$ – 23°C schmilzt, bei der Zersetzung Acetpersäure und Aldehyd und dann Essigsäure liefert. Seine Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{H})_2 \cdot \text{O}_2$ wurde durch Analyse und durch Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt. [VB 491]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 24. Juni 1953

R. N. HASZELDINE, Cambridge: *Moderne Fluorchemie*.

Es ist jetzt wahrscheinlich, daß eine vollständige synthetische Chemie der organischen Fluor-Verbindungen entwickelt werden kann, die sich auf den perfluorierten Kohlenwasserstoffen als den Muttersubstanzen aufbaut. Schlüsselverbindungen für diese synthetische Chemie sind die Perfluoralkyljodide, und die Herstellungsbedingungen für solche Verbindungen wurden besprochen. Die Kohlenstoff-Jod-Bindung in den Fluorjodiden spaltet sehr leicht auf, wobei ein freies Fluorkohlenstoff-Radikal und ein Jodatome entstehen. Das freie Radikal kann daran anschließend mit Äthylen, Acetylen, Tetrafluoräthylen, usw. reagieren. Verbindungen vom Typus $\text{RCH} \cdot \text{CH}_2$, $\text{RCH} \cdot \text{CHCH} \cdot \text{CH}_2$, $\text{RC} \equiv \text{CH}$, $\text{R} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{J}$, $\text{R} \cdot (\text{CF}_2 \cdot \text{CF}_2) \cdot \text{J}$, $\text{R} \cdot \text{COOH}$, RNO , RNO_2 , RCHN_2 , RNCO , RCH_2OH , $\text{RCF} \cdot \text{CF}_2$, $\text{CF}_2 \cdot \text{CFCF} \cdot \text{CF}_2$ usw. wurden synthetisiert. R kann hierbei CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , cyclo- C_6F_{11} usw. sein. Die Eigenschaften einiger dieser Verbindungen wurden besprochen, besonders der bemerkenswerte Wechsel des chemischen Verhaltens einer normalen funktionellen Gruppe, wenn sie mit der elektronegativen Perfluoralkyl-Gruppe verbunden ist. Die Faktoren, welche die Richtung der Addition eines freien Radikals oder Atoms an eine Serie von Olefinen beeinflussen, wurden besprochen, und eine hiermit in Einklang stehende Theorie wurde entwickelt. Perfluoralkyl-Radikale verbinden sich leicht mit Phosphor oder Schwefel, und die Chemie der so erhaltenen metalloide-organischen Verbindungen wurde erläutert. Eine Serie von Reaktionen der Perfluoralkyl-Grignard-Verbindungen sowie Wege zu den Perfluoralkyl-Silikonverbindungen wurden beschrieben. Der deutliche Unterschied in der Wasserstoffbrückenbindung bei Fluor-Alkoholen wie $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{CHOH}$ und $(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{COH}$ wird durch ultrarotspektroskopische Studien gezeigt. H. [VB 486]

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 279 [1952].

⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 368, 486 [1951]; 64, 448 [1952]; 65, 368 [1953].