

Chemische Gesellschaft in der DDR

vom 21. - 28. Oktober 1958 in Leipzig

am 21. Oktober 1958

H. BERTSCH, Berlin: *Die Entwicklung der Chemischen Industrie in der DDR.*

W. KLEMM, Münster: *Verhalten der Alkalimetalle zu den Elementen der V. Gruppe* (nach Versuchen von G. Gnutzmann).

Beim Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen ist von Interesse, wie sich bei der Umsetzung mit dem gleichen unedlen Metall (z. B. Li oder Mg) der Wechsel vom Nichtmetall zum Metall in der Verbindungsbildung auswirkt. Zintl zeigte, daß beim Fortschreiten in einer Horizontalreihe des Periodensystems bis zu einem bestimmten Element salzartige Strukturen auftreten, während dann das nächste Element schon zu intermetallischen Strukturen führt. Diese Beziehung gilt jedoch nur, wenn die Verbindungen mit maximalem Gehalt an dem unedlen Metall betrachtet werden. Es gibt aber noch eine ganze Reihe niedriger Verbindungen, bei denen das Anion keine Edelgasfunktion mehr haben kann. Deshalb können sich Anionen aus mehreren Atomen ausbilden, z. B. O_2^{2-} , O_3^{2-} , S_2^{2-} , Flächengebilde wie in den Graphit-Verbindungen oder dreidimensionale Anionen von unendlicher Ausdehnung wie im Na^+Tl^- . Schließlich ist möglich, daß in den gleichen Systemen salzartige wie intermetallische Verbindungen nebeneinander auftreten.

Zum Studium dieser Verhältnisse sind die Systeme aus den Alkalimetallen und den Elementen der V. Gruppe besonders geeignet. Zunächst wurden die Systeme des Wismuts mit Kalium, Rubidium und Caesium untersucht; außerdem wurden Rb_3Sb und Cs_3Sb dargestellt (vgl. Tab. 1).

	Li	Na	K	Rb	Cs
N	Li_3N				
P	Li_3P (Li_2P)	Na_3P (Na_2P)	(K_3P_2)		
As	Li_3As	Na_3As	K_3As		
Sb	Li_3Sb	Na_3Sb $NaSb$	K_3Sb KSB	Rb_3Sb	Cs_3Sb
Bi	Li_3Bi $LiBi$	Na_3Bi $NaBi$	K_3Bi K_2Bi_2 K_3Bi_4 KBi_2	Rb_3Bi Rb_2Bi_2 Rb_3Bi_4 $RbBi_2$	Cs_3Bi Cs_2Bi_2 Cs_3Bi_4 $CsBi_2$

Tabelle 1

Bisher bekannte Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen der 5. Hauptgruppe (Kursiv: neu dargestellt)

Me_3X -Phasen scheinen bei den Elementen der V. Gruppe nur dann zu existieren, wenn das Kation eine gewisse Mindestgröße hat. Offenbar sind sonst die Raumverhältnisse ungünstig. Als Gitter treten auf der Na_3As - und der Cs_3Al -Typ (hexagonal und kubisch). Der kubische Gittertyp findet sich nur bei Rb_3Bi , Cs_3Sb und Cs_3Bi auf einer Seite, sowie bei Li_3Sb und Li_3Bi . Das Auftreten bei den schweren Alkalimetallen könnte mit der Polarisation zusammenhängen, da das kubische Gitter etwas dichter gepackt ist, als das hexagonale (analog zum Übergang vom $NaCl$ - zum $CsCl$ -Typ). Für das Auftreten bei den Lithium-Verbindungen kann noch keine Erklärung gegeben werden. Nach ihren Molräumen lassen sich diese Verbindungen gut den für salzartigen Aufbau berechneten Inkrementen nach Biltz zuordnen. Gegenüber der Summe der Atomvolumina tritt eine erhebliche Kontraktion auf. Bei diesen Verbindungen dürfte eine Verwandtschaft zu den salzartigen Strukturen ohne Zweifel sein.

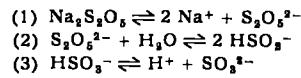
KBi_2 , $RbBi_2$ und $CsBi_2$ kristallisieren in einer Laves-Phase ($MgCu_2$ -Typ). Hier liegen also ausgesprochene legierungsartige Strukturen vor. Jedoch bestehen wiederum starke Abweichungen der Molräume gegenüber der Additivität der Atomvolumina. In dieser starken Kontraktion bei der Verbindungsbildung drückt sich der Übergang von den intermetallischen zu den salzartigen Verbindungen aus. Trägt man bei den bisher bekannten Laves-Strukturen von Elementen der Hauptgruppen die Kontraktion bei der Verbindungsbildung gegen die Differenz der Elektronegativitäten der Bindungspartner nach Pauling auf, so erhält man annähernd eine Gerade, d. h. je größer die Verschiedenheit der Elektronegativität ist, desto größer ist die Kontraktion, d. h. desto mehr nähern sich die Verbindungen einem salzartigen Charakter.

Bei den Verbindungen des Wismuts mit den Alkalimetallen sind also offensichtlich neben den valenzmäßig zusammengesetzten, den Salzen nahestehenden Formen auch intermetallische

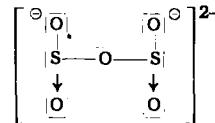
Strukturen vorhanden, die aber in ihren Eigenschaften einen Übergang zum salzartigen Charakter zeigen. Einen näheren Einblick in den Aufbau dürfte die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten geben, die später untersucht werden sollen.

A. SIMON, Dresden: *Ramanspektroskopische Strukturuntersuchungen in der Schwefel-Chemie.*

Es werden die Ergebnisse ramanspektroskopischer Studien an Dithioniten, Pyrosulfiten (Metabisulfiten) und normalen Sulfiten mitgeteilt. Bezüglich der Dithionite kann auf frühere Berichte^{1, 2} verwiesen werden. Bei den Pyrosulfiten wird die auf Grund früherer Messungen³ entwickelte Vorstellung, daß die bei Aufnahmen an verdünnten und alkalierten Lösungen beobachteten Intensitätsänderungen bestimmter Ramanfrequenzen eine Isomerisationsumlagerung der beiden tautomeren Bisulfitionen $HO-SO_2^-$ und $H-SO_3^-$ darstellen, aufgegeben, da die zu erwartende Rückeinstellung des durch den Alkalisierungsprozeß gestörten Isomerisationsgleichgewichtes nicht eintritt. Das von Schaefer³ diskutierte „Zeitphänomen der Bisulfitumlagerung“ besteht in einer Photooxydation der Bisulfiton-Ionen, die zur Bildung von SO_4^{2-} , SO_3^- ... H_2O und $S_2O_6^{2-}$ führt. An Aufnahmen an D_2O - und methylalkoholischen Pyrosulfit-Lösungen sowie an den Spektren der festen Salze $Me_2S_2O_6$ wird bewiesen, daß in wässrigen Lösungen hauptsächlich $S_2O_6^{2-}$ und $H-SO_3^-$ vorliegen und $HO-SO_2^-$ nur in einer unter der spektroskopischen Nachweisbarkeitsgrenze liegenden Konzentration (< 1 %) vorhanden sein können. Die spektroskopischen Befunde stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen kryoskopischer Messungen, die bei hohen Konzentrationen für einen vorwiegend ternären und bei verdünnteren Lösungen für einen vorwiegend quaternären Elektrolyten sprechen, so daß die Verhältnisse in Pyrosulfit-Lösungen durch folgende Gleichgewichte charakterisiert werden können:



Für das SO_3^{2-} und $H-SO_3^-$ werden auf Grund der Raman-Spektren pyramidale Strukturen der Symmetrie C_{3v} diskutiert, während für das $S_2O_6^{2-}$ höchstwahrscheinlich die Konstitution



mit der Symmetrie C_{2v} zutreffend ist.

H.-A. LEHMANN, Berlin: *Salze und Halogenide von Schwefelsäuren.*

In dem von Knietsch⁴ untersuchten System $SO_3^- - H_2O$ lassen sich nur die Dischwersäure H_2S_2O , und die Trischwersäure $H_4S_3O_{10}$ mit Sicherheit nachweisen. Darüber hinaus sind bekannt die Tetraschwersäure $H_2S_4O_{13}$ ⁵ und in Form ihrer Salze die Oktoschwersäure $H_8S_6O_{26}$ ⁶. Besonderes Interesse fanden in letzter Zeit die Nitrosyl- und Nitrylpolysulfate. Analogien der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen mit den Chlor-Sauerstoff-Verbindungen waren Veranlassung, das Verhalten letzterer gegen SO_3^- zu untersuchen⁷.

Bei Umsetzung von $KClO_3$ mit SO_3^- wurde bei Zimmertemperatur ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem durch Destillation im Hochvakuum eine rote kristalline Substanz der Zusammensetzung $Cl_2O_5 \cdot 3 SO_3^-$ gewonnen wurde. Diese ist in SO_3^- unlöslich und wird beim Abkühlen mit flüssiger Luft hellgelb, F_p 75,5 °C. Sie ist somit als Chlorylsalz der Trischwersäure $(ClO_3)_2S_3O_{10}$, zu formulieren. Die gleiche Verbindung wird unter Gasentwicklung, wahrscheinlich Cl_2O , bei der Einwirkung von SO_3^- auf $KClO_3$ erhalten. Verbindungen gleichen Typs aber wechselnden Chlor-Oxydationswerten entstehen beim Einleiten von ClO_2 in flüssiges

¹) Vgl. diese Ztschr. 57, 106 [1944].

²) Ebenda 59, 247 [1947].

³) K. Schaefer u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 104, 212 [1918].

⁴) R. Knietsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 4069 [1901].

⁵) R. Weber, Poggendorffs Ann. 159, 313 [1876]; D. J. Millen, J. chem. Soc. [London] 1950, 2589; H. Remy u. W. Meins, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1901 [1943].

⁶) R. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2499 [1884].

⁷) H.-A. Lehmann u. G. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 274, 141 [1953].

SO_3 . Im Gegensatz hierzu führt die Behandlung von KClO_4 mit SO_3 nur zur Bildung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_10$ und Cl_2O_7 .

Mit Perchloraten ergab SO_3 leicht das Disulfat des Lithiums und die Trisulfate des Ammoniums, Rubidiums und Caesiums.

Nach der Darstellung des Trisulfurylchlorides $\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}_2^{\oplus}$ schien es aussichtsreich, auch das Chlorid der Trischwefelsäure aus CCl_4 und SO_3 zu erhalten. Aus einem entspr. Umsetzungsgemisch höherer Polysulfurylchloride konnte durch Vakuumdestillation die Substanz $\text{S}_2\text{O}_8\text{Cl}_2^{\oplus}$ rein erhalten werden.

B. HELFERICH, Bonn: Über N-Glykoside.

Ein systematischer Vergleich der N-Glykoside und der ihnen nahe verwandten Verbindungen mit den O-Glykosiden ergibt erhebliche Unterschiede.

Die Synthese von N-Glykosiden schließt sich z.T. an die Darstellung der O-Glykoside eng an, z.T. ist sie nach anderen Methoden möglich. Schon die direkte Einwirkung von Zucker und Amin kann zu N-Glykosiden führen, ebenso der Umsatz von Acetylzuckern mit Aminen. Ausgehend von Glykosylamin und seiner Tetraacetyl-Verbindung lassen sich eine ganze Reihe von N-Glykosiden synthetisch gewinnen.

Bei den so erhaltenen Verbindungen ist die Stabilität außerordentlich verschieden. In einigen Fällen kann der Zuckerrest unter zum Teil milden Bedingungen auf andere N-Glykoside übertragen werden.

Es gelang ein N-Glucosid des p-Amino-benzolsulfonamids herzustellen. Besonders leicht reagieren p-Aminophenol und Pikraminsäure mit Zucker.

Der Umsatz von Penta-Acetylglucose mit Benzylamin liefert als Vorstufe ein schön kristallisiertes Addukt von Benzylamin und 2,3,4,6-Tetraacetylglucose. Im Anschluß an diese Beobachtung konnte eine sehr einfache Methode zur Spaltung des Racemats von α -Phenyl- α -aminoäthan gefunden werden.

Die den N-Glykosiden verwandten Acylhydrazone der Zucker, die sich sehr leicht herstellen lassen, sind zur Identifizierung und zur Isolierung von reduzierenden Zuckern in vielen Fällen sehr geeignet. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört auch Gluco-neoteben.

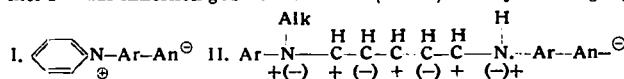
Aus voll acetylierten Acylhydrazenen einiger einfacher Zucker lassen sich acetylierte Aldozucker z.T. in guter Ausbeute herstellen.

Möglichkeiten zur technischen Verwendung von N-Glykosiden und die Bedeutung von N-Glykosiden in der Natur wurden erörtert.

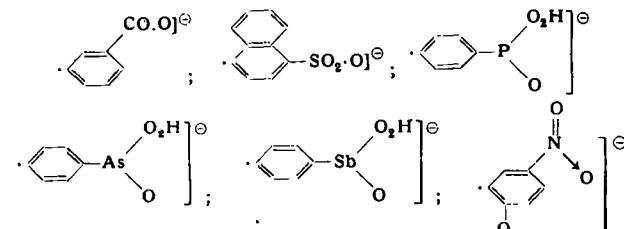
G. WITTIG, Tübingen: Fortschritte der organischen Anionenchemie¹⁰.

W. KÖNIG, Dresden: Ein allgemeines Verfahren zur Gewinnung der verschiedenartigsten N-Arylpyridinium-betaine.

N-Arylpyridiniumbetaine, die — gemäß der allgemeinen Formel I — das innerlich gebundene Anion (An^{\ominus}) im Arylrest tragen,



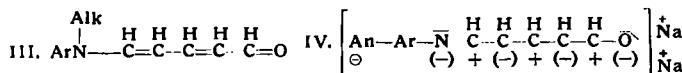
wobei $\text{Ar}-\text{An}^{\ominus}$ z. B.



bedeutet, lassen sich bequem durch thermische Spaltung von Strepto-penta-methinfarbstoff-betainen (II) erhalten, die sich ihrerseits leicht durch Kondensation von „Zinckeschen Aldehyden“ (III) mit Aminaryl-carbon-, -sulfon-, -phosphon- usw.-säuren bei Gegenwart von H-Ionen gewinnen lassen. Es genügt, die „gemischten“ Farbstoffe (II) in Wasser zu erhitzen, weil dann das

abgespaltene sekundäre Amin ($\text{ArN}-\text{Alk}$) mit den Wasserdämpfen

entweicht oder extrahiert werden kann. Es hinterbleibt eine wässrige Lösung des betreffenden Betains, das durch Eindampfen in (meist farblosen) Kristallen zu gewinnen ist.



¹⁰) H.-A. Lehmann u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 272, 73 [1953].

¹¹) H.-A. Lehmann u. G. Ladwig, Chem. Techn. 5, 455 [1953].

¹²) Vgl. diese Ztschr. 66, 10 [1954].

Typische Vertreter solcher Betaine (I), mit den oben angeführten Gruppen $\text{Ar}-\text{An}^{\ominus}$ sind zugänglich geworden. Sie alle haben das gemein, daß sie mit Alkalien über die Y^{\ominus} -Basen hinweg in gelbe lösliche Salze von der wahrscheinlichen Konstitution IV übergehen.

F. KRÖHNKE, Säckingen: Neue Pyridinium-Aufspaltungen¹¹).

am 22. Oktober 1953

E. WICKE, Göttingen: Neuere Vorstellungen über den Zustand des Protons (Hydronium-Ions) in wässriger Lösung.

Nach einem kurzen historischen Überblick werden bzgl. der Struktur des Hydroniumions drei Fragen formuliert und beantwortet:

1.) Ist das H_3O^+ unsymmetrisch oder symmetrisch, d. h. handelt es sich um eine bloße Anlagerungsverbindung oder sind die drei H-Partikeln untereinander gleichwertig? 2.) Stellt das H_3O^+ in wässriger Lösung als Individuum eine stabile Moleköl dar oder besteht es nur eine verhältnismäßig kurze Lebensdauer? 3.) In welchem Maße ist das H_3O^+ eventuell noch zusätzlich hydratisiert?

Valenztheoretische Überlegungen ergeben eine symmetrische, nahezu tetraedrische Struktur des H_3O^+ , in der die drei H-Partikeln untereinander völlig gleichwertig sind. Für die Lebensdauer des H_3O^+ als individueller Moleköl kann aus der Ultrarotsorption von Säurelösungen (Suhrmann und Breyer) die Größenordnung intramolekularer Schwingungszeiten abgeschätzt werden. Hierauf beruht die abnorm große H^+ -Ioneneleitfähigkeit und H^+ -Ionendiffusion (Gierer und Wirtz, Suhrmann und Wiedersich). Nur die Achtermoleköl der Wasserstruktur nach Eucken sowie die Hydrat-Hüllen anwesender Kationen sind dem Protonensprung-Mechanismus dieser Transportvorgänge unzugänglich. Die Hydrat-Hüllen von Anionen können dagegen von den Protonen durchwandert werden, da die Wassermoleköl in diesem Falle hierfür günstig orientiert sind. Die Hydratation des H_3O^+ wurde auf Grund der Arbeiten Euckens über die Struktur wässriger Elektrolytlösungen an Hand der Dichten und neuer Messungen der spezifischen Wärmen von Salzsäure verschiedener Konzentration zwischen 0 und 140 °C gemeinsam mit Th. Ackermann und M. Eigen untersucht. Hiernach hat man dem Proton ir seiner „inneren“ Hydrat-Hülle 4 Wassermoleköl (statt einer im H_3O^+) zuzuordnen. Hierzu kommt in einer zweiten Hydrat-Hülle noch eine mit steigender Temperatur abnehmende Anzahl looser gebundener H_2O -Moleköl. Danach entspricht die Hydratation des H^+ und deren Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften wässriger Lösungen etwa der des Li^+ . Dies wird durch den Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten und der Verdünnungswärmen von HCl - und LiCl -Lösungen — auf Grund der gemeinsam mit M. Eigen entwickelten Erweiterung der Theorie starker Elektrolyte — bestätigt. Für den Komplex H_2O_4^+ (Proton + „innere“ Hydrathülle) wird eine nahezu tetraedrische Struktur angenommen, innerhalb deren das Proton mit Ultrarotsfrequenzen fluktuiert. Auf die Bedeutung dieses Komplexes für die Ultrarotsorption wässriger Säurelösungen sowie den Mechanismus von Protonenwanderung und Säurekatalysen wird hingewiesen.

G. RIE NÄCKER, Rostock: Dispersität und Energieinhalt von Metallpulver-Katalysatoren (nach Untersuchungen von M. Birkenstaedt).

An Nickelpulvern und Kobaltpulvern, deren katalytische Aktivitäten und absolute Oberflächengrößen durch frühere Untersuchungen bekannt waren, wurden Lösungswärmen in Salzsäure gemessen. Die Metallpulver wurden durch Reduktion der Oxyde bei verschiedenen Temperaturen (300 bis 420 °C) hergestellt; die Oberflächengröße verringerte sich mit steigender Reduktionstemperatur. Die Lösungswärmen steigen mit zunehmender Oberflächengröße an. Es besteht eine deutlich erkennbare Proportionalität zwischen der Oberflächengröße und der Zunahme der Lösungswärme. Aus der Differenz der Lösungswärmen bei verschiedenen Oberflächengrößen lassen sich die spezifischen Oberflächenenergien errechnen; sie betragen:

für Nickel: 3700 erg/cm² und

für Kobalt: 3580 erg/cm².

Die aus den Sublimationswärmen berechneten spezifischen Oberflächenenergien für die Fläche 100 stimmen damit sehr gut überein (Ni: 3898 erg/cm² bzw. Co: 3585 erg/cm²). Aus dieser Übereinstimmung und aus anderen Untersuchungsergebnissen an Metallpulver-Katalysatoren wird geschlossen, daß der erhöhte Energiegehalt der Pulver im Vergleich zum kompakten Metall im wesentlichen auf die Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist; eine zusätzliche Annahme von Gitterstörungen ist bei den Metallpulvern der hier angewandten Herstellungstemperaturen nicht erforderlich.

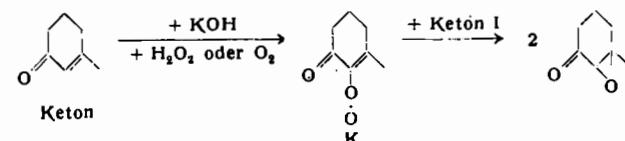
¹¹) Vgl. diese Ztschr. 65, 605 [1953].

Die übliche papierchromatographische Analysenmethode unter Verwendung von Cellulosepapier ist im wesentlichen zur Trennung hydrophiler oder überwiegend hydrophiler Substanzen geeignet, weil die stationäre Lösungsmittelphase das in der gequollenen Cellulosefaser befindliche Wasser ist, die wandernde Phase ein nichtwäßriges Lösungsmittel. Zur erfolgreichen Trennung überwiegend hydrophober Stoffe bedarf es deshalb eines Papiers aus hydrophobem Material, bei dem das wäßrige Lösungsmittelgemisch wandert und das nichtwäßrige stationär in der Faser gelöst ist. Es wird ein Verfahren beschrieben, Bogen von Filterpapier unter Erhaltung der Faserstruktur partiell zu acetylieren. Mit diesem „Acetatpapier“ lassen sich zahlreiche Stoffgemische, die mit der üblichen Chromatographie an Cellulosepapier nicht oder nur schlecht zu trennen sind, ohne Schwierigkeiten trennen und bestimmen. Dies wird am Beispiele verschiedener Zuckeracetate, der isomeren höherwertigen Phenole und Naphthole, der isomeren aromatischen Mono- und Di-amine, der isomeren Nitroaniline, Toluidine und Naphthylamine und verschiedener für die Färbung von Acetatseide verwandter Farbstoffe (Celliton-Echtfarbstoffe der BASF) gezeigt^{11a}.

R. GRIESSBACH, Wolfen: Ionenaustauscher mit spezifischen Eigenschaften¹².

WILHELM TREIBS, Leipzig: Neue Untersuchungen über Autoxydation.

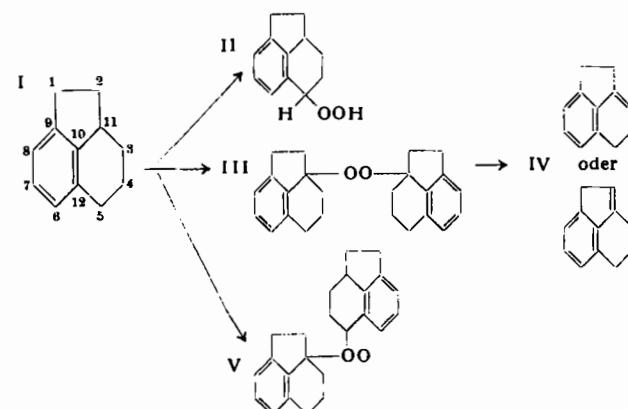
Nach Weiz führt die H_2O_2 -Einwirkung, nach W. Treibs die Autoxydation α , β -ungesättigter Ketone, wie des Carbons, Peritons, Methylecyclohexenons (I) in alkalisch-alkoholischem Medium zu Epoxyden, die durch die starke Lauge weiter in Diketone bzw. deren Enoläther umgelagert werden können. Da anzunehmen war, daß hierbei zunächst alkali-empfindliche peroxydische Zwischenprodukte entstehen, verwandten wir bei der Weitzschen Abwandlung statt KOH und NaOH schwache Basen wie Ammoniak¹³ und prim. Amino wie Äthyl-, Propyl-, Benzyl-, Dodecylamin (W. Treibs und K. H. Segel) und erhielten kristallisierte Ammoniumsalze von Ketohydroperoxyden, die sich mit einem Mol Ausgangsketon unter dem Einfluß von KOH zu 2 Mol Epoxyd III umsetzen. Für die Bildung der Epoxyde wird daher folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Das Tetrahydro-acenaphthen (I) enthält reaktionsfähige sek. Molekellstellen an den C-Atomen 1 und 5 und am tert. C-Atom 11. Die Autoxydationsfähigkeit müßte in der Reihenfolge $11 > 5 > 1$ abnehmen. Bei der Sauerstoff-Behandlung mit und ohne Kobaltsikativ wurden erhalten:

1.) Tetrahydro-acenaphthen-hydroperoxyd-5 (II), das durch starke Laugen oder heißes Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in Tetrahydro-acenaphthenon-5 übergeführt werden konnte.

2.) in beträchtlicher Menge das ditertiäre kristallisierte Di-tetrahydro-acenaphthenyl-11-peroxyd (III) aus dem durch



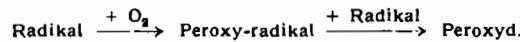
^{11a} Vgl. Mikrochim. Acta 1954, 53 sowie diese Ztschr. 66, 136, 137 [1954].

¹² W. Treibs, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1483 [1933].

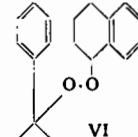
¹³ Vgl. diese Ztschr. 66, 17 [1954].

thermische Zersetzung, oder durch heißes Essigsäureanhydrid das äußerst autoxydable Dihydro-acenaphthen (IV) entstand und 3.) in sehr geringer Menge das kristallisierte tertär-sekundäre Tetrahydro-acenaphthenyl-11-tetralyl-5-peroxyd (V), das mit heißem Essigsäure-anhydrid in den Kohlenwasserstoff IV und das Tetrahydro-acenaphthenon-5 zerfällt. Die festen Peroxyde III und V konnten in besserer Ausbeute bei der katalysierten als bei der unkatalysierten Reaktion erhalten werden.

Für den Bildungsmechanismus des überaus beständigen ditertiären Peroxyds III und des tertär-sekundären Peroxyds V ist die gleiche Radikalreaktion anzunehmen wie für die spontane Oxydation des Triphenylmethyl zu Triphenylmethylperoxyd:



Der Beweis war möglich durch die Synthese des Cumyl-tetralyl-peroxyds (VI) (W. Treibs und G. Pellmann), die allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte, aus Cumyl-hydroperoxyd und Tetralin unter dem katalytischen Einfluß von Kobalt-linoleat- oder -stearat, wobei zunächst das Peroxy-cumyl-Radikal entsteht, das sich an das Naphthyl-Radikal zum Peroxyd (VI) anlagert.



Gemischte Peroxyde konnten auch erwartungsgemäß bei der katalysierten Autoxydation von Kohlenwasserstoffgemischen, also z. B. von Cumol und Tetralin, festgestellt werden.

LEIBNITZ, Leipzig: Eine neue Methode zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Paraffinoxydation.

Da die Ausbeute bei der technischen Reaktion rund 75 % nutzbare Produkte ergibt, von denen besonders wertvolle wiederum insgesamt 20–30 % (C_{12} – C_{14}) sind, wurden Versuche zur Ausbeuteverbesserung in Angriff genommen.

Um einwandfrei reproduzierbare Reaktionsabläufe zu gewähren, mußte ein völlig neuer Weg beschritten werden. Die laufende Entnahme von Proben zur Bestimmung der üblichen Kennzahlen schied aus naheliegenden Gründen aus. Die fertiggestellte Apparatur arbeitet nach folgenden Verfahren:

Ein mit Luft durchblasenes Oxydationsgefäß wird durch elektrische Heizung auf konstanter Oxydationstemperatur (z. B. 115 °C) gehalten. Die vom Gefäß nach außen abgegebenen Wärmeverluste werden durch einen Kalorimetertmantel im Abstand von ca. 30 cm stabilisiert. Die während der Reaktion auftretenden exothermen oder endothermen Wärmeenergien verändern die zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur von 115 °C benötigte elektrische Energie. Letztere wird durch elektrooptisch abgetastete Präzisionszähler festgestellt. Da die Reaktion erfahrungsgemäß erst nach Ablauf einer sog. Inkubationsperiode beginnt, läßt sich der Energieverbrauch des reaktionslosen Zustandes mit dem des Reaktionsablaufes vergleichen. Der Unterschied zwischen dem Energieverbrauch des theoretischen reaktionslosen Ablaufes über die gesamte Versuchsdauer (ca. 24 h) und dem tatsächlichen Verlauf gibt die Wärmetönung der Reaktion an; der Verlauf der tatsächlichen Kurve selbst stellt eine dauernde Sonde für die Beobachtung des Reaktionsablaufes dar.

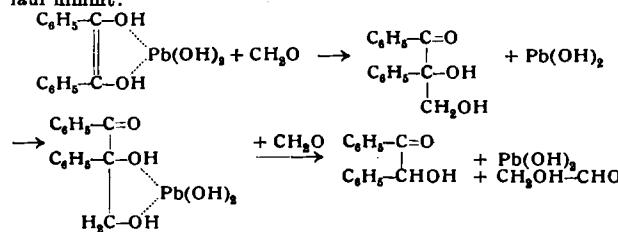
Zusätzliche Verfahren (Destillation, Kristallisation usw.) zur Prüfung der Zusammensetzung des Ausgangsproduktes sowie des Endproduktes gestatten die Untersuchung der Zusammensetzung des Oxydats in Abhängigkeit von den verschiedensten Reaktionsbedingungen. Weitere Mitteilungen über diese Ergebnisse folgen.

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Die Bildungsweise der Ozonide.

Bei der Ozonisierung der Olefine werden in bestimmten Fällen definierte monomere Ozonide erhalten. Systematische Untersuchungen ergaben, daß monomere Keto-ozonide sich im allgemeinen nur bilden, wenn die Doppelbindung in einem Fünfring liegt. Der Bildungsbereich der Aldo-ozonide ist demgegenüber wesentlich breiter. Cis-trans-isomere Olefine geben identische Ozonide. Für die Bildungsweise der Ozonide wird die Hypothese aufgestellt, daß ein Primärozonid unter Spaltung der C–C-Bindung in einen Aldehyd oder ein Keton und in ein peroxydisches Zwitterion zerfällt und daß sich die Spaltstücke erst sekundär gegenseitig zu einem Ozonid addieren, wenn dazu die chemischen und sterischen Voraussetzungen günstig sind. Eine starke Stütze dieser Auffassung bildet die Synthese des Isobutyl-ozonids durch Ozonisierung von Tetramethyläthylen in Gegenwart von Formaldehyd.

Die katalytische Wirksamkeit des Benzoylcarbinols bei der Selbstkondensation des Formaldehyds in Gegenwart von Calcium- oder Bleihydroxyd lässt sich durch Einführung der Cyan-Gruppe steigern. Die Halbwertszeiten des Formaldehyd-Verbrauches sind bei Benzoylcarbinol 16 min, bei m-Cyan-Benzoylcarbinol 14 min und bei p-Cyan-Benzoylcarbinol 10 min (M. Rothe).

Die Anlagerungsprodukte von Formaldehyd an Acetol und Benzoylcarbinol (Di-oxyethylacetol und Di-oxypropiophenon) sind katalytisch wirksamer als die Ausgangsstoffe. Sie sind also zweifellos Zwischenstoffe der Formaldehyd-Kondensation, ebenso wie das früher untersuchte Oxymethyl-benzoin. Die letztere Verbindung gibt mit Bleiacetat bei Zusatz von Ammoniak eine Komplexverbindung, die Oxymethylbenzoin und Bleihydroxyd im Verhältnis 1:1 enthält und leicht löslich in Chloroform ist. Auch aus Benzoin und Bleihydroxyd wurde eine Komplexverbindung 1:1 erhalten. Beide Komplexe sind pulverig und nicht deutlich kristallin. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Formaldehyd-Kondensation bei Gegenwart von Benzoin folgenden Verlauf nimmt:



Derivate des Oxymethyl-benzoin, welche nicht zwei alkoholische Hydroxyl-Gruppen enthalten, geben mit Bleihydroxyd keine Komplexe (Krüger und Kochmann).

Das Reaktionsprodukt der Formaldehyd-Kondensation bei Gegenwart von Bleioxyd und Benzoylcarbinol ergab bei der katalytischen Hydrierung eine Ausbeute von fast 50 % Glykol. Daneben entstanden Glyzerin und Tetrite (Krüger).

H. FÜRST, Magdeburg: Zur Bildungsweise des Hexachlorcyclohexans.

O. NEUNHOEFFER, Berlin: Ein experimenteller Beitrag zum Problem der reaktionsfähigen Stelle organischer Moleküle.

am 28. Oktober 1953

H. STAUDE, Leipzig: Neue Ergebnisse in der photographischen Entwicklung.

Zur Erklärung der photographischen Entwicklung als einer bevorzugten Reduktion der belichteten Silberbromidkörner wurde angenommen, daß an belichteten Bromsilberkörnern die Entwickler bevorzugt adsorbiert werden. Viele Versuche über Adsorption an Silberbromid in belichtetem und unbelichtetem Zustand bei Gegenwart oder Abwesenheit von kolloidalem Silber wurden ausgeführt. Es lassen sich aber gegen diese Versuche als Modellversuche schwerwiegende Einwände erheben.

Unsere Untersuchungen über die Adsorption von Hydrochinon und p-Aminophenol unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff bei verschiedenen pH-Werten an gefälltem bindemittelfreiem Silberbromid wurden im belichteten und unbelichteten Zustand vorgenommen. Wir glauben alle Einwände berücksichtigt zu haben. Es ergab sich, daß bei Hydrochinon die Entwickler-Ionen an belichtetes Silberbromid nicht adsorbiert werden, wenn Oxydationsprodukte (Chinon) sorgfältig ferngehalten werden. Somit ist zur Einleitung der photographischen Entwicklung die Gegenwart von Oxydationsprodukten unbedingt notwendig. Der Schluß erscheint berechtigt, den gleichen Mechanismus auch für andere Polyoxyphenole zu übertragen. Bei p-Aminophenol spielen Oxydationsprodukte wohl auch, aber nicht eine solche wesentliche Rolle. Die Ergebnisse gestatten, Schlüsse auf die Natur des latenten Bildes zu ziehen, die in Übereinstimmung mit Anschauungen stehen, die auf ganz andere Weise gewonnen worden sind.

E. PROFFT, Magdeburg: Über Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und pharmazeutischer Wirkung in der Reihe der Ketobasen vom Typ der Falicaine.

Diese Ketobasen werden durch Umsetzung von Salzen von prim. oder sek., vorwiegend sek. Aminen mit Formaldehyd und höheren Äthern von Oxyacetophenonen erhalten. Die „Falicaine“ besitzen bei sehr starker Wirkung den Vorteil, sowohl Oberflächen-, als auch Lokal-, Infiltrations- und Leitungsanästhetica zu sein und haben fernerhin eine Wirkung durch die unverletzte, äußere Haut.

Die Anästhesie steigt mit der Größe des aliphatischen Restes in der Äther-Gruppe an, wobei der Sprung von Äthyläther zum Propyläther erstaunlich groß ist. Hand in Hand hiermit geht auch das Ansteigen der bakteriziden Wirkung und der oberflächenaktiven Eigenschaften. Die Isoalkyläther verhalten sich deutlich anders als die Normalverbindungen, jedoch lässt sich keine Gesetzmäßigkeit feststellen. Trotz der Verzweigung der Seitenketten in der Äther-Gruppe ist mitunter die Wirksamkeit nicht verringert.

Eine Methyl-Gruppe im Benzolkern in o- oder m-Stellung steigert die pharmazeutische Wirkung beträchtlich, zwei Methyl-Gruppen jedoch wirken entgegengesetzt. Entfernung der Keto-Gruppe vom Benzolring verringert die Anästhesiewirkung, wobei auch Einschaltung einer Vinyl-Gruppierung die Wirksamkeit herabsetzt. Ketobasen, deren Seitenketten zu dem verätherten Hydroxyl in p-Stellung stehen, besitzen eine wesentlich stärkere pharmazeutische Wirkung als die entsprechenden m-Verbindungen und noch stärkere Wirkungen als die o-Verbindungen. Die Carbonyl-Gruppe ist ausschlaggebend für das Zustandekommen der Anästhesie. Bei Abwandlung des Basenbestandteiles zeigt sich, daß beim Ausgehen von Ammoniak oder Äthylenimin praktisch keine oder sehr geringfügige Anästhesie erzeugt wird. Die Verhältnisse ändern sich sofort, wenn die am Stickstoff stehenden Wasserstoff-Atome der Amino-Gruppe durch Methyl oder Äthyl substituiert werden, wobei die Anästhesiewirkung erheblich verstärkt wird. Eine weitere Steigerung wird durch Vergrößerung des basischen Ringsystems erzielt, aufsteigend von Pyrrolidin bis zum Hexamethylenimin. Die Wirkungsverstärkung von den Pyrrolidino- zur Piperidino-Verbindung ist noch ziemlich bedeutend, von der Piperidino- zur Hexamethylenimino-Verbindung jedoch nur relativ gering.

Die Toxizität der Verbindungen vom Falicain-Typus wird durch Verlängerung der Größe des Alkyl-Restes in der am Benzolkern stehenden OH-Gruppe verringert. Eine Methyl-Gruppe im Benzolkern führt ebenfalls zu beträchtlicher Toxizitätsminderung. Eine Methyl-Gruppe im Piperidin-Rest, z. B. in o-Stellung, verstärkt die Toxizität.

G. DREFAHL, Jena: Chemische, physikalische und pharmakologische Untersuchungen an Stilbenen.

Das Stilben als stark mesomeriefähige Gesamt moleköl zeigt in seinen Reaktionen, je nach dem Ort des Reaktionseintritts unterschiedliches Verhalten. Reaktionen in der Seitenkette, wie etwa die Canizzarro-Reaktion oder die Acyloin-Kondensation zeigen beim Stilben-4-aldehyd den normalen Verlauf. Auch die Umsetzung des 4-Styryl-benzophenons oder des Stilben-4-carbonsäureesters mit Phenylmagnesiumbromid führt in gewohnter Reaktion zum Diphenylstilben-methyloarbinol, das über die Chlorverbindung in ein freies Radikal von tiefer Farbigkeit übergeführt werden kann.

Den Substitutionsreaktionen an den Kernen kommt keine besondere Bedeutung zu. Sie verlaufen meist stark gehemmt oder führen zu unübersichtlichen Reaktionen, meist Polymerisationen, unter Einbeziehung der Äthylen-Bindung. Diese allerdings zeigt auffällige Abweichung von einer normalen Äthylen-Bindung. So lagert sich HNO_3 in Essigsäureanhydrid oder auch Acetylinitrat in Eisessig unter Bildung einer O-Acetyl- NO_2 -dibenzyl-Verbindung an.

Zur pharmakologischen Testung wurden weiterhin Stilben-Verbindungen vom Typ der Sulfonamide, Aminoalkohole, Tiosemicarbazone, Hydantoin, quaternären Ammoniumsalze, Aminocarbonsäureester u. a. hergestellt. Allen derartigen Bemühungen setzt die Schwerlöslichkeit der Stilbene gewisse Grenzen.

Für physikalische Zwecke wurden α, β -substituierte Äthylen mit Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Acenaphthen, Pyren u. a. hergestellt, die sowohl starke Fluoreszenz als auch einen erheblichen inneren Photoeffekt zeigen. Auch die lineare Verkettung von Stilben-Molekülen über Äthylen-Brücken führt zu Substanzen mit ausgezeichnetem Fluoreszenzvermögen. Die Einbeziehung heterocyclischer benzoïder Systeme ergab eine weitere Kombinationsmöglichkeit.

W. SCHIRMER, Leuna: Zur Kinetik der Azotierung von Calciumcarbid.

Die Reaktion von Calciumcarbid mit gasförmigem Stickstoff wurde zwischen 600–1300 °C untersucht. Der von Franck und Mitarbeitern gefundene Reaktionsmechanismus, mit der Bildung von Calciumcyanid als Zwischenstufe, wird bestätigt. Unterscheidbar sind: 1.) eine deutlich ausgeprägte Induktionsperiode, 2.) ein Reaktionsgebiet, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch das monomolekulare Gesetz beschrieben wird, 3.) eine Diffusionsperiode und 4.) ein Gebiet mit abklingender Reaktionsgeschwindigkeit, in dem eine logarithmische Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit besteht.

Die Reaktionsabschnitte weisen unterschiedliche Aktivierungsenergien auf. Bei Temperaturanstieg verliert das Diffusionsgesetz an Bedeutung für den Ablauf der Gesamtreaktion, so daß zwischen 1100–1200 °C die Azotierung von Carbid nach Durchlaufen der Induktionsperiode fast ausschließlich durch das monomolekulare Gesetz beschrieben werden kann. Die Druckabhängigkeit der Azotiergeschwindigkeit ist zwischen 50–800 Torr proportional dem Stickstoff-Druck. Die Gesamtreaktion verläuft proportional der Kornoberfläche der Carbid-Pulver.

Das System besteht infolge der Bildung von graphitischem Kohlenstoff bei der Azotierung selbst aus mindestens zwei verschiedenen festen Phasen. Da die Löslichkeit von Calciumcyanamid in Calciumcarbid begrenzt ist und das System eine Mischungslücke aufweist, sind während der Azotierung drei feste Phasen nebeneinander nachzuweisen. Es wird angenommen, daß Stickstoffmoleküle an Phasengrenzflächen entlang in das zu azotierende Calciumcarbid diffundieren, wo sie mit den C_4 -Ionen des CaC_2 unter Bildung von $Ca(CN)_2$ reagieren. Zwischen $Ca(CN)_2$ und $CaCN$, besteht ein Gleichgewicht, das sich mit sinkender Temperatur zu Gunsten von Calciumcyanamid verschiebt.

Die Induktionsperiode ist als der Reaktionsabschnitt zu betrachten, in dem unter Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff genügend reaktionsfähige Zentren gebildet werden, um die Diffusion der Stickstoffmoleküle zu ermöglichen. Das Reaktionsgebiet des logarithmischen Zeitgesetzes wird dadurch gedeutet, daß sich die zur Verfügung stehenden Kristallitkörngrenzen mit fortschreitender Reaktion zusetzen und allmählich für den Transport von N_2 ausscheiden.

A. RIECHE, Wolfen: Die Reaktion von Phenol mit Ligninen und die Herstellung von Lignin-Kondensations-Harzen.

Unter Mitverwendung von Säurelignin¹⁴⁾ und Ligninsulfosäure¹⁵⁾ wurden härbare Kondensations-Harze vom Typ des „Bakelit“ S (W. Z.) hergestellt. Man kann ca. 30 % des Phenols durch Ligninprodukte ersetzen; auch Rohphenole mit 35–40 % Phenol-Gehalt sind brauchbar. Säurelignin der Holzverzuckerung ist in Preßmassen ein schlechter Füllstoff und wird nicht chemisch gebunden. Dagegen hat Ligninsulfosäure eine gewisse Reaktionsfähigkeit, und man kann eine Molekельvergrößerung mit Formaldehyd erreichen. Auch mit Phenol und Phenolkondensations-Harzen kann Ligninsulfosäure durch Formaldehyd verbunden werden, besonders günstig, wenn diese über das basische Kalksalz gereinigt war, wobei man wasserlösliche Harze (als Gerbstoffe verwendbar) und unlösliche erhalten kann, die den Charakter von

¹⁴⁾ DWP. 2547.

¹⁵⁾ DWP. 3232, F.P. 877702.

Kationenaustauschern haben¹⁶⁾. Man kann Säurelignin gegenüber Formaldehyd reaktionsfähig machen, indem man es mit Phenol kondensiert, was sowohl unter Druck bei 200–220 °C als auch ohne Druck bei 170–180 °C mit Schwefelsäure als Katalysator möglich ist. Am wahrscheinlichsten ist die Reaktion von sek. Alkohol-Gruppen oder von Doppelbindungen mit der p-Stellung des Phenols. Das Kondensationsprodukt ist eine schwarzbraune, harzartige Masse, die mit Formaldehyd zu einem thermoplastischen, härbaren Harz weiter kondensiert werden kann. Es kann auf Preßmassen verarbeitet werden.

Aus Fichten- und Buchenholz-Ligninsulfosäure lassen sich durch Erhitzen mit Alkali unter Druck auf 180 °C für Harze brauchbare Abbauprodukte erhalten. Nach Aufsäubern mit Säure entsteht ein „Lignophenol“. Es besteht wahrscheinlich aus Bruchstücken der Lignin-Moleköl mit aliphatischen Hydroxyl-Gruppen, bei denen eine verschiedene Zahl aromatischer Kerne vereinigt ist. Lignophenol läßt sich sauer bei 170 °C oder unter Druck bei 220–230 °C mit Phenol kondensieren. Das daraus durch Formaldehydkondensation entstandene Harz läßt sich zu Preßmassen verarbeiten, die sich durch eine besonders gute Fließfähigkeit auszeichnen. Eine große Verwendungsmöglichkeit besteht in der Herstellung von Bauplatten¹⁷⁾. Etwa 100 t Ligninharz wurden bereits versuchswise hergestellt. Die Versuche sollen mit Lignin vom Alkaliaufschluß des Holzes weitergeführt werden, was nach Vorversuchen an Schwarzaugelignin und Lignin vom Salpetersäureaufschluß des Holzes möglich erscheint¹⁸⁾.

Die Arbeiten wurden mit den Herren Dr. Gnäctiel und Wittmeyer durchgeführt, die Entwicklung mit der DAG Troisdorf und der Resart-Ges. Mainz.

W. VOSS, Wolfen: Holz als chemische Rohstoffquelle.

An Betriebszahlen wird dargelegt, daß eine Furfurol-Erzeugung aus Buchenholz-Ablauge und wahrscheinlich auch aus einem Vorhydrolysat hinsichtlich des Dampfverbrauchs so ungünstig liegt, daß sie wirtschaftlich der in USA entwickelten Herstellung von Furfurol aus festen pflanzlichen Abfällen unterlegen ist. Es wird über eine neue Variante des alkalischen Aufschlusses vom Buchenholz unter Vorhydrolyse berichtet, bei dem die Vorhydrolyse unter gleichzeitiger Gewinnung von Furfurol ohne zugesetzte Mineralsäure nur durch die im Holz enthaltene Essigsäure unter Dämpfung des lufttrockenen Holzes besorgt wird. Das Verfahren gestattet es, gleichzeitig einen veredelbaren Chemiezellstoff, Furfurol und Essigsäure zu gewinnen und erleichtert die Abtrennung des Lignins in verwertbarer Form ohne die Notwendigkeit des Eindampfens von Abläugern.

[VB 524]

¹⁶⁾ DWP. 891, USA-Pat. 2266265, DRP. 736502.

¹⁷⁾ DWP. 3346; It. Pat. 403963. ¹⁸⁾ DRP. 725404.

Summer School on the Solid State and Heterogeneous Catalysis

Bristol, 15. – 22. Juli 1958

Die Universität Bristol, Abteilung für Physikalische und Anorganische Chemie, veranstaltete eine internationale Tagung über die physikalische Chemie des festen Zustandes und die heterogene Katalyse. Prof. W. E. Garner, Vorstand des Institutes, konnte zahlreiche Teilnehmer aus England, USA, Holland, Frankreich, Italien, Dänemark, Belgien, Deutschland und Österreich begrüßen. Die Vorträge wurden ausschließlich von Herren des genannten Institutes gehalten.

W. E. GARNER: Einführungsvortrag.

Die Tagung behandelt die Eigenschaften des festen Zustandes, der Oberfläche der Festkörper und der Reaktionen an Oberflächen. Allen diesen Gebieten gemeinsam sind folgende Faktoren:

1.) Die Bewegung der Gitterbausteine, besonders derer in den Oberflächenschichten und die Auswirkungen dieser Bewegung auf Oberflächenprozesse.

2.) Die Uneinheitlichkeit der Oberflächen infolge Gitterfehler, Phasengrenzen usw. Ihre Natur kann vom Auftreten der Erscheinungen unter 1.) beeinflußt werden.

3.) Die Natur der chemischen Bindung an der Oberfläche von Metallen und Ionengittern, welche im letzten Falle zu Elektronenleitung, Halbleitung usw. führt.

Bei genügend tiefen Temperaturen kann erwartet werden, daß das Langmuirsche „Schachbrettmodell“ an der Oberfläche vorliegt. Sehr viele Auseinandersetzungen betreffen gegenwärtig den Konflikt zwischen den Theorien der Oberflächenphänomene, die

auf der Heterogenität (Taylor) und jenen, die auf der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen basieren (Langmuir, Roberts). Ebenso ist die Rolle, welche Gitterfehler bei Oberflächen und katalytischen Erscheinungen spielen, ein Gegenstand von Kontroversen.

F. S. STONE: Defekt-Strukturen in Festkörpern. (Allgemeine Übersicht.)

W. E. GARNER: Keimbildung in Festkörpern.

Die Bildung einer neuen festen Phase ist möglich durch a) thermische Zersetzung von Festkörpern, b) Reaktionen von Gasen mit Festkörpern und c) Reaktionen zwischen Festkörpern. Bei diesen Prozessen werden Defekte an der Oberfläche erzeugt. Die Keime neuer Phasen entstehen durch Anhäufung dieser Fehlstellen. Die relative Geschwindigkeit der Diffusion von Ionen auf der Oberfläche in Bezug auf die Geschwindigkeit im Inneren spielt dabei zusammen mit der Entstehung von Raumladungen eine wesentliche Rolle. Bei der thermischen Zersetzung von Festkörpern werden in den meisten Fällen Anionen-Defekte an der Oberfläche gebildet. Zwei Typen können unterschieden werden: 1.) die Oberflächenbewegung ist sehr viel größer als die Ionen-Diffusion im Inneren des Gitters (HgO , BaN_6 , PbN_6) und 2.) die Oberflächenbewegung ist ungefähr gleich oder kleiner als die Innendiffusion ($LiAlH_4$, PbN_6 , $AgBr$?). Die Zersetzung von Salzhydraten bildet einen Sonderfall, da die Defektstellen von dem Verlust an Wassermolekülen abhängen. In diesem Falle tritt häu-