

am 21. Oktober 1953

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. Gnatzmann).

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 niederer 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_3P)	Na_3P (Na_3P)	(K_3P)		
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_3	Rb_3Bi Rb_2Bi_2 Rb_3Bi_4 $RbBi_3$	Cs_3Bi Cs_2Bi_2 Cs_3Bi_4 $CsBi_3$

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 Cu_3Al -Typ (hexagonal und kubisch). Der kubische Gittertyp findet sich nur bei Rb_3Bi , Cs_3Sb und Cs_3Bi auf der einen 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 von $NaCl$ 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.

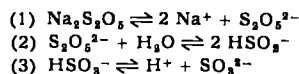
KBi_3 , $RbBi_3$ und $CsBi_3$ kristallisieren in einer Laves-Phase ($MgCu_2$ -Typ). Hier liegen also ausgesprochene legierungsartige Strukturen vor. Jedoch bestehen wiederum starke Abweichungen der Molräume gegenüber der Additivität der Atomvolumina. In dieser starken Kontraktion bei der Verbindungsbildung 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

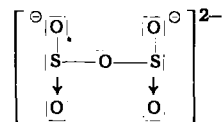
Strukturen vorhanden, die aber in ihren Eigenschaften einen Übergang zum salzartigen Charakter zeigen. Einen näheren Einblick in den Aufbau dürfte die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeiten geben, die später untersucht werden sollen.

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 alkalisierten Lösungen beobachteten Intensitätsänderungen bestimmter Ramanfrequenzen eine Isomerisationsumlagerung der beiden tautomeren Bisulfiten $HO\cdot SO_3^-$ und $H\cdot SO_3^-$ darstellen, aufgegeben, da die zu erwartende Rück-einstellung des durch den Alkalisierungsprozeß gestörten Isomerisationsgleichgewichtes nicht eintritt. Das von Schaefer⁴⁾ diskutierte „Zeitphänomen der Bisulfitumlagerung“ besteht in einer Photooxydation der Bisulfit-Ionen, die zur Bildung von SO_4^{2-} , $SO_3 \dots H_2O$ und $S_2O_8^{2-}$ führt. An Aufnahmen an D_2O - und methylalkoholischen Pyrosulfit-Lösungen sowie an den Spektren der festen Salze $Me_2S_2O_5$ wird bewiesen, daß in wäßrigen Lösungen hauptsächlich $S_2O_8^{2-}$ und $H\cdot SO_3^-$ vorliegen und $HO\cdot SO_3^-$ 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 verdünnten 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 $H\cdot SO_3^-$ werden auf Grund der Raman-Spektren pyramidale Strukturen der Symmetrie C_{3v} diskutiert, während für das $S_2O_5^{2-}$ 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 Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ und die Trischwefelsäure $H_2S_3O_{10}$ mit Sicherheit nachweisen. Darüber hinaus sind bekannt die Tetraschwefelsäure $H_2S_4O_{13}$ ⁵⁾ und in Form ihrer Salze die Oktoschwefelsäure $H_2S_8O_{45}$ 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 $Cl_2O_2 \cdot 3 SO_3$ gewonnen wurde. Diese ist in SO_3 unlöslich und wird beim Abkühlen mit flüssiger Luft hellgelb, Fp 75,5 °C. Sie ist somit als Chlorylsalz der Trischwefelsäure $(ClO_2)_2S_3O_{10}$ 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-Oxydationswertes 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. dtsh. chem. Ges. 34, 4069 [1901].

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

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

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

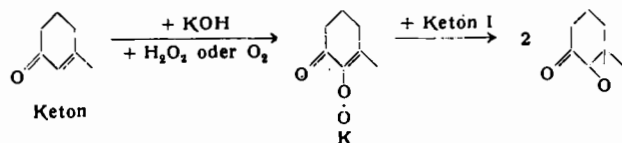
F. MICHEEL, Münster: *Papierchromatographische Trennung hydrophober Substanzen.*

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 Filtrierpapier 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 Nitriline, Toluidine und Naphthylamine und verschiedener für die Färbung von Acetatseide verwandter Farbstoffe (Celliton-Echtfarbstoffe der BASF) gezeigt^{11a}).

R. GRIESSBACH, Wolfen: *Ionenaustauscher mit spezifischen Eigenschaften*¹²).

WILHELM TREIBS, Leipzig: *Neue Untersuchungen über Autoxydation.*

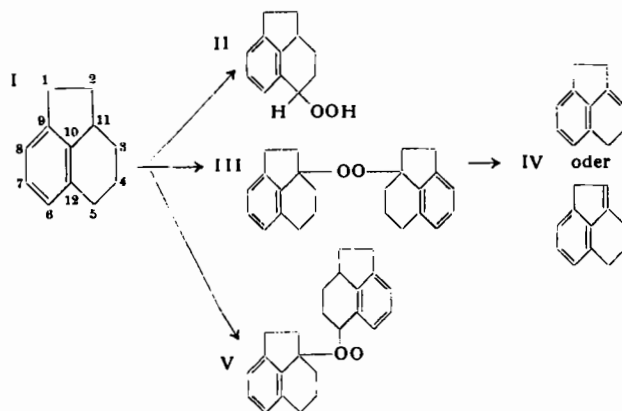
Nach Weitz führt die H_2O_2 -Einwirkung, nach W. Treibs die Autoxydation α , β -ungesättigter Ketone, wie des Carvons, Piperitons, Methylcyclohexenons (I) in alkalisch-alkoholischem Medium zu Epoxyden, die durch die starke Lauge weiter in Diketone bzw. deren Enoläther umgelagert werden können. Da anzunehmen 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. Amine 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 umsetzten. Für die Bildung der Epoxyde wird daher folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:



Das Tetrahydro-acenaphthen (I) enthält reaktionsfähige sek. Molekelstellen 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 Kobaltsäure wurden erhalten:

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

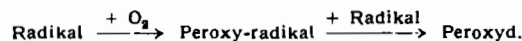
2.) in beträchtlicher Menge das ditertiäre kristallisierte Ditetrahydro-acenaphthenyl-11-peroxyd (IV) aus dem durch



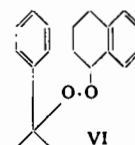
thermische Zersetzung, oder durch heißes Essigsäureanhydrid das äußerst autoxydable Dihydro-acenaphthen (IV) entstand und

3.) in sehr geringer Menge das kristallisierte tertiär-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 tertiär-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 Kalorimetermantel 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 Ketozonide sich im allgemeinen nur bilden, wenn die Doppelbindung in einem Fünfring liegt. Der Bildungsbereich der Aldozone 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.

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

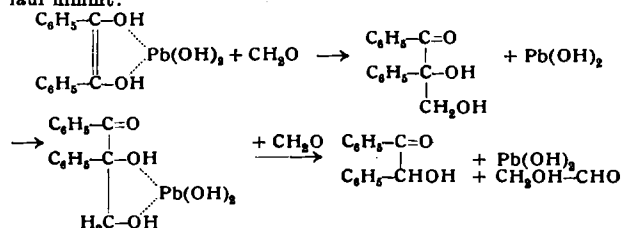
¹³) W. Treibs, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1483 (1933).

¹⁵) Vgl. diese Ztschr. 66, 17 (1954).

W. LANGENBECK, Halle/Saale und Rostock: *Neue Untersuchungen über die Formaldehydkondensation.*

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-oxymethylacetol und Di-oxypropiofenon) sind katalytisch wirksamer als die Ausgangsstoffe. Sie sind also zweifellos Zwischenstoffe der Formaldehyd-Kondensation, ebenso wie das früher untersuchte Oxymethylbenzoin. 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 Oxymethylbenzoin, 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 Glycerin und Tetrite (Krüger).

H. FÜRST, Magdeburg: *Zur Bildungsweise des Hezachlorcyclohexans.*

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

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 Bromsilberkörnchen 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 p_H -Werten an gefälltem bindemittelfreiem Silberbromid wurden im belichteten und unbelichtetem 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 Polyoxyphebole 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 Falcaine.*

Diese Ketobasen werden durch Umsetzung von Salzen von prim. oder sek., vorwiegend sek. Aminen mit Formaldehyd und höheren Äthern von Oxyacetophenonen erhalten. Die „Falcaine“ 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 Seitenkette 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 Methylgruppen 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 Falcain-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-molekel 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 Diphenylstilbyl-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 Acetylnitrat 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, Hydantoine, quaternären Ammoniumsalze, Amino-carbonsäureester u. a. hergestellt. Allen derartigen Bemühungen setzt die Schwerlöslichkeit der Stilbene gewisse Grenzen.

Für physikalische Zwecke wurden α,β -substituierte Äthylene mit Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Aenaphthen, Pyren u. a. hergestellt, die sowohl starke Fluoreszenz als auch einen erheblichen inneren Photoeffekt zeigen. Auch die lineare Verkettung von Stilben-Molekeln über Äthylen-Brücken führt zu Substanzen mit ausgezeichnetem Fluoreszenzvermögen. Die Einbeziehung heterocyclischer Benzoider 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 Azotierungsgeschwindigkeit 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 Stickstoffmolekeln an Phasengrenzflächen entlang in das azotierende Calciumcarbid diffundieren, wo sie mit den C_2 -Ionen des CaC_2 unter Bildung von $Ca(CN)_2$ reagieren. Zwischen $Ca(CN)_2$ und $CaCN_2$ 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 Stickstoffmolekeln zu ermöglichen. Das Reaktionsgebiet des logarithmischen Zeitgesetzes wird dadurch gedeutet, daß sich die zur Verfügung stehenden Kristallitkorgrenzen mit fortschreitender Reaktion zusetzen und allmählich für den Transport von N₂ ausscheiden.

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

Unter Mitverwendung von Säurelignin¹⁴⁾ und Ligninsulfosäure¹⁵⁾ wurden härzbare 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 Molekelvergrößerung 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

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, härzbaren 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 Ausfällen mit Säure entsteht ein „Lignophenol“. Es besteht wahrscheinlich aus Bruchstücken der Lignin-Molekel 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 versuchsweise hergestellt. Die Versuche sollen mit Lignin vom Alkaliaufschluß des Holzes weitergeführt werden, was nach Vorversuchen an Schwarzlaugelignin und Lignin vom Salpetersäureaufschluß des Holzes möglich erscheint¹⁸⁾.

Die Arbeiten wurden mit den Herren Dr. Gnüchtel 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 luftgetrockneten 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 Ablaugen. [VB 524]

¹⁴⁾ DWP. 2547.

¹⁵⁾ DWP. 3232, F.P. 877702.

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 Gitterbaufehler, 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 „Schachbrettmuster“ 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 Molekeln 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 Defekte. Die relative Geschwindigkeit der Diffusion von Ionen auf der Oberfläche in Bezug zur 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 , $BaNa$, $PbNa$) und 2.) die Oberflächenbewegung ist ungefähr gleich oder kleiner als die Innendiffusion ($LiAlH_4$, $PbNa$, $AgBr$?). Die Zersetzung von Salzhdraten bildet einen Sonderfall, da die Defektstellen von dem Verlust an Wassermolekeln abhängen. In diesem Falle tritt häu-