

PAS, nie vollständig war. Diese PAS-Hemmung kann man nun in kompetitiver Weise durch PAB aufheben oder nichtkompetitiv durch die aus der PAB entstehenden Stoffwechselprodukte, nämlich die Folsäure-Verbindungen und letztlich auch durch Thymin, der Verbindung, für deren Biosynthese Coenzym F notwendig ist<sup>17</sup>). Auf den Befund, daß die Folsäure selbst die PAS-Hemmung nicht aufhebt, soll in einer späteren Mitteilung eingegangen werden. Es liegt hier vielleicht eine Parallele zu dem Ergebnis vor, daß das „PAS-Coenzym F“ kein Wuchsstoff für *Streptococcus faecalis* R ist.

Wird nun *Enterococcus Stei* in seinem Wachstum vollständig durch Sulfathiazol gehemmt und steht aber dem Bakterium gleichzeitig PAS zur Verfügung, so verwendet es notgedrungen PAS zum Aufbau des Coenzym F, das nun aber PAS an Stelle von PAB enthält. Die Versuche mit PAS-<sup>14</sup>C bestätigen dies, indem ein „PAS-Coenzym F“ isoliert wurde, das sich in den oben erwähnten Eigenschaften von dem eigentlichen Coenzym F unterscheidet. Dieses „PAS-Coenzym F“ wird ebenfalls gebildet, wenn *Enterococcus Stei* mit einer Menge PAS wächst, die das Wachstum merklich verringert.

<sup>17</sup>) Z. Naturforsch., im Druck.

Die Versuche zur Enthemmung von PAS mit den Folsäure-Verbindungen und Thymin sowie die Versuche mit PAS-<sup>14</sup>C zeigen eindeutig, daß die PAS in den Folsäure-Stoffwechsel eingreift und somit eine Analogie zum Wirkungsmechanismus der Sulfonamide vorliegt. Dafür sprechen auch Hemmversuche mit PAS bei *Streptococcus faecalis* R und *Leuconostoc citrovorum* 8081, wobei sich zeigte, daß man diese Stämme mit PAS nicht hemmen kann, wie dies auch mit Sulfonamiden nicht möglich ist, weil sie aus PAB keine Folsäure aufbauen können.

Ein weiteres Beispiel dafür, daß ein Hemmstoff auch als Enthemmstoff dienen kann, fanden wir bei 5-Brom-uracil und 5-Nitro-uracil, die beide Antagonisten des Thymins sind. 5-Brom-uracil hebt die Hemmung durch 5-Nitro-uracil auf und wird dabei an Stelle des Thymins in die Desoxy-ribonucleinsäure eingebaut<sup>18</sup>).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — danken wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingeg. am 23. Okt. 1954 [Z 134]

<sup>18</sup>) F. Weygand u. A. Wacker, Z. Naturforsch. 7b, 26 [1952]; A. Wacker, A. Trebst, D. Jacherts u. F. Weygand, Z. Naturforsch. 9b, 616 [1954].

## Versammlungsberichte

### Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie

#### Sektion für Anorganische Chemie

2. bis 6. September 1954 in Münster

Die Vorträge der Tagung, über deren äußeren Ablauf im Sonderdienst zu dieser Zeitschrift 2, 221 [1954], berichtet wird, waren wie folgt gegliedert:

- 1.) Vorträge über Silicium
- 2.) Vorträge über Schwefel
- 3.) Vorträge über Phosphate
- 4.) Vorträge über Metaphosphate.

#### Silicium

M. DODERO, Grenoble: *Le Silicium et les Siliciures Electrolytiques.*

Silicate und Mischungen der Silicate lassen sich bei hohen Temperaturen (1250 °C) in der Schmelze elektrolysieren. An der Kathode entsteht amorphes oder kristallisiertes Si, wenn K- oder Na- bzw. Mg- oder Al-Silicate elektrolysiert werden. Von Li-, Ca-, Ba-, Sr-Silicaten ausgehend, enthält man die entsprechenden Silicide oder Si-Legierungen. Silicide von Ti, Zr, Th, Cr, Ce, La lassen sich gewinnen, wenn man der Schmelze die entsprechenden Oxyde zusetzt. Der Zusatz von Fluorsilicaten ist bisweilen vorteilhaft. Die Bildung der Silicide, der Si-Legierungen und des freien Si läßt sich folgendermaßen erklären: an der Kathode werden z. B. Ca-Ionen entladen, die SiO<sub>2</sub> zu elementarem Si reduzieren. Dieses scheidet sich entweder ab oder vereinigt sich mit weiterem Ca zu einem Silicid oder einer Si-Legierung.

J. A. LELY, Eindhoven: *Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherrschung von Art und Menge der im Gitter eingebauten Verunreinigungen.*

Bei 2500–2600 °C liegt der Dampfdruck von SiC zwischen 10 und 50 mm. Es dissoziiert dabei zu Graphit und gasförmigem Si. Diese Temperatur ist günstig, um durch Sublimation beim Gleichgewichtsdampfdruck in einem besonders konstruierten Ofen SiC-Einkristalle ohne Graphitverunreinigung zu züchten. Die etwa 6stündige Erhitzung auf 2500 °C findet in einem Graphitrohr nach Kroll statt. Fremdatome aus der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystem können bis zu 0,1 Atom % in das SiC-Gitter eingebaut werden. Die sonst farblosen Kristalle erhalten durch die Elemente der 5. Gruppe grüne Färbung und zeigen Elektronenüberschußleitung. Durch Elemente der 3. Gruppe werden die Kristalle blau gefärbt und zeigen Defektleitung.

Die gewünschten Verunreinigungen können in fester Form als schwerflüchtige Verbindungen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>) zum Sublimationsgut gegeben werden. Dann kann man jedoch die Konzentration der Fremdatome in der Gasphase und damit im Kristall nicht regeln. Besser ist es, die Verunreinigungen als Gase (z. B. in Form ihrer flüchtigen Chloride) dem Schutzgas im Ofen zuzusetzen. Man kann auf diesem Wege die Konzentration der Fremd-

atome in den SiC-Einkristallen zwischen 10<sup>-6</sup> und 10<sup>-1</sup> Atom % variieren. Diese Konzentrationen sind bei elektrischen Untersuchungen der Einkristalle besonders interessant.

HARALD SCHÄFER, Münster: *Niedere Silicium-Halogenide bei hohen Temperaturen.*

Bei 1100–1300 °C stehen SiCl<sub>4</sub> und Si im Gleichgewicht mit gasförmigem monomolekularem SiCl<sub>2</sub>, das auch spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Andere Silicium-chloride konnten nicht festgestellt werden. Beim Abschrecken des Gleichgewichtsgases, das SiCl<sub>4</sub> und SiCl<sub>2</sub> enthält, entsteht eine Mischung von höheren Si-Chloriden mit niederen Oxydationsstufen. Bei langsamer Abkühlung disproportioniert SiCl<sub>2</sub>, und in Umkehrung der Reaktion, die SiCl<sub>2</sub> geliefert hat, bilden sich elementares Si und SiCl<sub>4</sub>. Auf Grund dieser Reaktion läßt sich im Labormaßstab sehr reines Si aus technischen Si-Proben darstellen. Das Subbromid reagiert ebenso, doch ist es am vorteilhaftesten, das Si über das SiJ<sub>4</sub> zu reinigen, wobei bestimmte SiJ<sub>4</sub>-Drucke einzuhalten sind. Ein Ansatz liefert in 10 h etwa 3 g reines Si. Dies Verfahren ist um so wertvoller, da die Methode von van Arkel/de Boer beim Si versagt. Enthält das Rohsilicium Si-Oxyde, so hinterbleibt das SiO<sub>2</sub> (nach Entfernen des elementaren Si) in Faserform, das auch durch Oxydation von SiO erhalten werden kann.

M. SCHMEISSER, München: *Niedere Silicium-fluoride und -bromide sowie deren Derivate.*

Durch Umsetzung von gemischten Silicium-brom-fluoriden wie SiFBr<sub>3</sub> und SiF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit Magnesium in Äther-Lösung gelang es, Siliciumsubfluoride der Zusammensetzung [SiF]<sub>x</sub> bzw. [SiF<sub>2</sub>]<sub>x</sub> als feste hochpolymere Substanzen darzustellen.

Siliciumsubfluoride konnten auch aus Siliciumsubchloriden, wie Si<sub>10</sub>Cl<sub>23</sub>, und Subbromiden, wie [SiBr]<sub>x</sub> und Si<sub>10</sub>Br<sub>16</sub>, durch Umsetzen mit ZnF<sub>2</sub> erhalten werden. Andere Fluorierungsmittel (z. B. SbF<sub>3</sub>, AgF<sub>3</sub>, AgF, AsF<sub>3</sub>) reagierten unter Bildung von SiF<sub>4</sub> und Reduktion der angewandten Fluoride zum entspr. Element.

Siliciumsubbromide konnten einerseits durch Reduktion von SiBr<sub>4</sub> in Ätherlösung mit Magnesium in Form des gelben, festen [SiBr]<sub>x</sub> dargestellt werden, zum anderen durch Einwirkung von SiBr<sub>4</sub> auf Silicium bei etwa 1150 °C, wobei neben [SiBr]<sub>x</sub> auch Si<sub>2</sub>Br<sub>6</sub> und verschiedene Subbromide — u. a. Si<sub>10</sub>Br<sub>16</sub> — erhalten wurden.

Die Siliciumsubbromide konnten mit Wasser unter vorsichtigen Bedingungen zu Subkieselsäuren, mit Grignard-Verbindungen zu Silicium-subalkylen (z. B. Si<sub>10</sub>Br<sub>16</sub> zu Si<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>) und mit Alkoholen zu Subkieselsäureestern umgesetzt werden. Mit Ammoniak entstanden unter teilweiser Aufspaltung der Si-Si-Bindungen niedermolekulare Silicium-subamide; Pyridin und andere organische Amine, wie N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, gaben definierte Anlagerungsverbindungen.

Siliciumsubalkyle waren auch durch Einwirkung von Mg in Äther-Lösung auf Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SiR}_x\text{Br}_{4-x}$  ( $x = 1-3$ ), Silicium-subester durch analoge Reaktionen mit Verbindungen des Typs  $\text{Si}(\text{OR})_x\text{Br}_{4-x}$  ( $x = 1-3$ ) darstellbar. Durch Reaktion der Subester mit Eisessig entstanden Silicium-subacetate der Zusammensetzung  $[\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_x]_n$ , bzw.  $[\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2]_n$ .

M. L. DELWAULLE und D. BUISSET, Lille: *Contribution à l'étude des halogénures de silicium*.

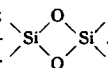
Die Bildung von Wasserstoff-haltigen Siliciumbrom-Verbindungen durch Einwirkung von HBr auf Si wird begünstigt, wenn das Si in fein verteilter Form vorliegt — so etwa, wie es durch die Reaktion von Alpac mit HCl erhalten werden kann. Bei 540 °C entsteht dabei ein Gemisch von viel  $\text{SiHBr}_2$  und wenig  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiH}_2\text{Br}_2$ . Die Analogie dieser beiden Si-Wasserstoffhalogenide mit den entsprechend halogenierten Methanen geht besonders aus den Raman-Spektren hervor. Zur Darstellung gemischter Tetrahalogenide läßt man eine Mischung von  $\text{HX}$  und  $\text{Y}_2$  ( $\text{X}$  und  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) auf Si einwirken.  $\text{HX}$  bildet zunächst z. B.  $\text{SiH}_2\text{X}_2$ , das mit  $\text{Y}_2$  weiterreagiert:  $\text{SiX}_2\text{Y}_2$ . Es ist so möglich, Verbindungen der ganzen Serie von  $\text{SiX}_4$  bis  $\text{SiY}_4$  herzustellen, deren Raman-Spektren wieder mit denen der entsprechenden Kohlenstoffverbindungen verglichen werden. Die gemischten Halogenide sind meist weniger stabil als die einheitlichen.

H. H. ANDERSON, Philadelphia: *Silicon Halides, Isocyanates, Isothiocyanates and Esters*.

Es werden eine Anzahl Reaktionswege beschrieben, mit deren Hilfe eine Unzahl von Silicium-halogeniden, Halogenoiden (Isocyanate, Isothiocyanate usw.), Ester u. a. m. hergestellt werden können. 1.) „Conversion reactions“ sind Umsetzungen von reaktionsfähigen Si-Verbindungen mit geeigneten Silbersalzen. So lassen sich aus  $\text{R}_3\text{SiJ}$  durch Kochen unter Rückfluß mit den entsprechenden Ag-Salzen der Reihe nach folgende Verbindungen gewinnen ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ): ( $\text{R}_3\text{Si}$ ) $_2\text{S}$ ,  $\text{R}_3\text{SiBr}$ ,  $\text{R}_3\text{SiCN}$  und  $\text{R}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{R}_3\text{Si}(\text{NCS})$ ,  $\text{R}_3\text{Si}(\text{NCO})$ , ( $\text{R}_3\text{Si}$ ) $_2\text{O}$  und  $\text{R}_3\text{SiOCOR}$ ,  $\text{R}_3\text{SiF}$ . 2.) Bei „redistribution reactions“ (Temperaturen von etwa 600 °C) stellt sich ein Gleichgewicht von vielen Verbindungen ein; z. B.  $\text{SiF}_4 + \text{SiJ}_4 \rightleftharpoons \text{SiF}_3\text{J} + \text{SiF}_2\text{J}_2 + \text{SiFJ}_3$ . Einige Verbindungen, z. B.  $\text{SiFJ}_3$ , konnten bisher nur so hergestellt werden. 3.) Austauschreaktionen, bei denen die flüchtigste Verbindung abdestilliert, finden beim Siedepunkt der Lösung statt. Viele Austauschreaktionen können in umgekehrter Richtung verlaufen wie die Reaktionen mit Silbersalzen. Als Beispiel sei die Reaktion  $\text{R}_3\text{Si}-\text{OCOR}' + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{R}_3\text{SiCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{COR}'$  angeführt.  $\text{R}_3\text{SiCl}$  wird als die flüchtigste Verbindung aus dem Reaktionsraum abdestilliert.

ALARICH WEISS und ARMIN WEISS, Darmstadt: *Neuere Ergebnisse aus der Chemie der Siliciumchalkogenide und Siliciumchalkogenidhalogenide*.

Die Oxydation oder Disproportionierung von  $\text{SiO}$  führt zu einem neuen Typ des  $\text{SiO}_2$  mit Faserstruktur; hier geschieht die Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über die Tetraederkanten: Die Struktur ist also identisch mit der der faserförmigen Si-Disulfide und -Diselenide, doch ist die faserförmige  $\text{SiO}_2$ -Modifikation nicht so beständig. Sie lagert sich im Lauf von 18 Monaten in die Tridymit-Modifikation um. Mit Wasser bildet sich die Metakieselsäure, mit Alkoholen die entspr. Ester. Das  $\text{SiSe}_2$  und  $\text{SiTe}_2$  bilden außer der Faserstruktur auch ein Schichtgitter aus,  $\text{SiTe}_2$  bevorzugt aber letzteres. Die Germanium-chalkogenide haben keine Faserstruktur, bei ihnen verläuft der Übergang vom Raumnetz ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ) direkt zum Schichtgitter ( $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeTe}_2$ ). Ebenso wie das  $\text{SiO}_2$  bevorzugen auch die Si-Oxyhalogenide (z. B.  $(\text{SiOBr}_2)_n$ ,  $n > 100$ ) die Anordnung, in der zwei Si-Atome durch nur ein O verbunden sind, während sie in den entsprechenden Si-Schwefel- und Selenhalogeniden durch zwei Chalkogene zusam-



mengehalten werden:

Aus dieser Verbindung lassen sich höhere Homologe  $\text{Si}_n\text{S}_{2n-2}\text{Br}_4$  herstellen, die kautschukartige Massen bilden. Die höheren Glieder dieser Reihe geben ähnliche Röntgendiagramme wie  $\text{SiS}_2$ , d. h. sie haben auch Faserstruktur.

H. J. EMELÉUS, Cambridge: *Some new Derivates of the Silyl Radical*.

Silyljodid,  $\text{SiH}_3\text{J}$  (hergestellt aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{HJ}$  mit  $\text{AlJ}_3$  als Überträgersubstanz) reagiert mit Phosphor unter Bildung einer Mischung von  $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{SiH}_3)_2\text{J}$  und  $\text{P}(\text{SiH}_3)\text{J}_2$ . Phosphortrisilyl läßt sich leicht mit einem Überschuß von Silyljodid zu einer quartären Verbindung  $\text{P}(\text{SiH}_3)_4\text{J}$  umsetzen. Analog reagiert Silyljodid mit Arsen; jedoch sind die As-Verbindungen weniger stabil wie die P-Verbindungen; sie zersetzen sich alle bei erhöhter Temperatur. Eine Anzahl weiterer quartärer Verbindungen mit

dem Silyl-Rest konnten hergestellt werden, z. B.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3(\text{SiH}_3)_3$  und andere mehr. Alle diese quartären Salze leiten — z. B. in Acetonitril gelöst — den elektrischen Strom. Die Umsetzung von  $\text{SiH}_3\text{J}$  mit  $\text{HgS}$  oder  $\text{Ag}_2\text{Se}$  führt zu  $\text{S}(\text{SiH}_3)_2$  bzw. zu  $\text{Se}(\text{SiH}_3)_2$ . Ersteres wird durch Wasser zersetzt (zu  $\text{O}(\text{SiH}_3)_2$ ), durch Einwirkung von  $\text{J}_2$  entsteht wieder  $\text{SiH}_3\text{J}$ . Die Umsetzungen zeigen, daß das Silylradikal  $\text{SiH}_3$  ähnlich wie das Methylradikal eine feste Einheit bildet.

G. FRITZ, Marburg: *Pyrochemische Reaktionen der Silicium-wasserstoff-Verbindungen*.

Die Silane zerfallen bei höheren Temperaturen in Radikale, die mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung zahlreicher Silicium-organischer Verbindungen reagieren. So entstehen beim thermischen Zerfall von  $\text{SiH}_4$  in Gegenwart von Äthylen 1.) Alkyl-Derivate des Monosilans (z. B.  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ), 2.) Alkyl-Derivate höherer Silane und 3.) ein fester hochpolymerer Stoff  $(\text{SiCH}_3)_x$ , in dem jedes Si-Atom mit drei anderen Si-Atomen verbunden ist. Aus  $\text{SiH}_4$  und Vinylchlorid entstehen beim thermischen Zerfall entsprechende, teilweise chlorierte Produkte. Die bei der Zersetzung von  $\text{SiH}_4$  auftretenden, sehr reaktionsfreudigen Radikale greifen ebenso auch Wasserstoff-Verbindungen anderer Elemente an. So konnte aus dem Reaktionsprodukt zwischen Phosphin  $\text{PH}_3$  und  $\text{SiH}_4$  das Silylphosphin  $\text{SiH}_3-\text{PH}_2$  isoliert werden. Die Auslösung dieser Radikal-Reaktionen ist auch photochemisch möglich. Dem gasförmigen Reaktionsgemisch setzt man etwas Hg-Dampf zu und bestrahlt mit Licht (Wellenlänge 2537 Å). Es entstehen ähnliche Produkte wie bei der thermischen Zersetzung.

G. J. CHATT und A. A. WILLIAMS, Welwyn: *The Tendency of Silicon, Germanium and Tin to form Partial Double Bonds with Aromatic Systems*.

Elemente mit nicht voll aufgefüllter Elektronen-d-Schale wie Si, P, Se können Elektronen aus anderen Atomgruppen, z. B.  $\pi$ -Elektronen aus einem aromatischen System, mit denen sie durch eine normale Bindung verbunden sind, aufnehmen und dabei eine partielle Doppelbindung bilden. Es sollte festgestellt werden, wie weit die Stärke dieser Doppelbindung bei den Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  von der Ordnungszahl des Elementes M ( $= \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) abhängt. Zur Abschätzung wurden die Dissoziationskonstanten der Säuren herangezogen. Da C keine 2d-Schale hat, ist die Bindung  $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4-$  mit  $\text{M} = \text{C}$  eine Einfachbindung. Si, Ge, Sn sind elektropositiver als C, daher sollten die Säuren mit  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  schwächer sein als die C-Säure, wenn auch bei diesen keine Doppelbindung auftritt. Tatsächlich sind die Säuren aber stärker dissoziiert, was anzeigt, daß Elektronen aus dem aromatischen System in die d-Schale des Si, Ge, Sn hinübergezogen werden und eine Doppelbindung bilden. Unterschiede für Si, Ge, Sn bestehen nicht.

J. GOUBEAU, Stuttgart: *Änderungen von Bindekräften in der Silicium-Chemie*.

Silicium-Verbindungen der Formel  $\text{Y}_2\text{SiX}$  wurden Raman-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, daß in erster Näherung die Kraftkonstanten der Si-C-Bindung in den Verbindungen mit  $\text{Y} = \text{CH}_3$  nicht von  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Ac}, \text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5$  beeinflusst werden. Wird an der Stelle Y Chlor anstatt  $\text{CH}_3$  eingeführt, so wird die Bindestärke um etwa 20 % geändert, wenn X in der angegebenen Reihenfolge variiert wird. Da die  $\text{CH}_3$ -Gruppe keine weiteren freien Elektronen hat, somit keine Doppelbindung mit Si bilden kann, noch Neigungen zur Ionenbindung besitzt, ist verständlich, daß die Si-C-Bindung nicht so stark von den übrigen Substituenten beeinflusst wird wie die Si-Cl-Bindung, die wegen des freien Elektronenpaares am Cl eine partielle Doppelbindung bilden kann. Der Grad der Doppelbindung hängt dann von den übrigen Substituenten ab. Die Si-C-Bindung ist jedoch dann starken Einflüssen durch die übrigen Substituenten unterworfen, wenn das C einem aromatischen System angehört, weil hier mit Hilfe der  $\pi$ -Elektronen des Aromaten eine partielle Doppelbindung Si-C aufgebaut werden kann.

M. CHRÉTIEN, A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH und M. BICHARA, Paris: *Sur les siliciures de titane; définition et préparation*.

Die Untersuchungen befassen sich mit der Darstellung von Si-Ti-Legierungen durch Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit Ca-siliciden. Die Ca-Silicide wurden durch Einwirken von Ca-hydrid auf Si bei erhöhter Temperatur gewonnen:  $\text{CaSi}_2$  entsteht bei 800 °C aus stöchiometrischen Mengen Si und Ca-Hydrid, während zur Darstellung von  $\text{Ca}_2\text{Si}$  die etwa vierfache Hydrid-Menge benötigt wird. Die Oxydation der Ca-Silicide mit freiem Sauerstoff führt zu  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und freiem Si. Dabei geht das  $\text{CaSi}_2$  direkt in das Bicalcium-silicat über, während die Oxydation von  $\text{CaSi}$  und  $\text{Ca}_3\text{Si}$

über  $\text{CaSi}_2$  verläuft. Die Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit Ca-Silicid liefert Ti und Si. Die Bildung der Si-Ti-Legierung (Ti-Silicid) hängt von der Temperatur und dem Verhältnis Ti/Si ab. Zwei Silicide wurden erhalten:  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  und  $\text{TiSi}_2$ . Das letztere entsteht bei einem Si-Überschuß.

## Schwefel

F. FEHÉR und E. HELLWIG, Köln: Über die Bestimmung der Dichte und der spezifischen Wärme von Schwefel-Schmelzen zwischen 120 und 400 °C.

Die spezifische Wärme und die Dichte von hochgereinigtem Schwefel wurden im Temperaturintervall der Viscositätsanomalie mit möglichst hoher Präzision untersucht. Das Hochtemperaturcalorimeter besteht im wesentlichen aus zwei ineinandergestellten Öfen, von denen der äußere nur zur Kompensation der auftretenden Wärmeverluste dient, während im Inneren der zu untersuchenden Probe mit einem Heizdraht Wärme zugeführt wird. Die Temperaturen wurden mit einem Thermolement gemessen. Sowohl die spezifische Wärme wie auch die Dichte haben — gegen die Temperatur aufgetragen — eine Unstetigkeit. Z. B. steigt die spezifische Wärme bei 157 °C steil an. Dieser Anstieg (0,75 cal/g und Grad) wie auch alle anderen Unstetigkeiten sind durch die Spaltung der  $\text{S}_8$ -Ringe bedingt.

J. A. PRINS, Delft: Properties and Structure of viscous Sulfur and Selenium.

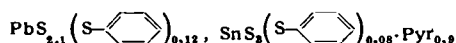
In den kristallisierten Modifikationen des Schwefels (rhombisch und monoklin) und des Selen (monoklin) sind die Atome zu Achtringen zusammengeschlossen. Das hexagonale Se besteht dagegen aus langen schraubenförmigen Ketten. Die Vermutung liegt nahe, daß im flüssigen Se die hohe Viskosität durch diese langen Ketten verursacht wird. Ebenso könnte auch die  $\mu$ -Form des geschmolzenen Schwefels aus langen S-Ketten gebildet sein, die durch Zusammenlagerung der zwischen 100 und 200 °C gespaltenen  $\text{S}_8$ -Ringe entstehen. Die Vermutung wird durch folgendes Experiment gestützt: geringe Halogenspuren (1%) vermindern den steilen Anstieg der Viskosität des geschmolzenen Schwefels über 160 °C. Die Halogenatome lagern sich wahrscheinlich an die Enden der aufgespaltenen Ringe an und verhindern so die Polymerisation zu langen Ketten. Verunreinigungen mit dreiwertigen Elementen (z. B. P) stabilisieren die viskose Phase so stark, daß sie bis Zimmertemperatur unterkühlt werden kann: die dreiwertigen Atome schließen die Ketten zu Raumnetzen zusammen (Parallele zur Kautschukvulkanisation).

Aus der Diskussion zu den beiden letzten Vorträgen ging hervor, daß noch nicht geklärt ist, ob die viskose Form des flüssigen Schwefels aus Ketten mit acht S-Atomen besteht, die durch Aufbrechen der Achtringe entstanden sind, oder ob diese kurzen Ketten sich zu hochmolekularen Ketten weiterpolymerisieren.

HEINZ KREBS, Bonn: Die katalytische Aktivierung des Schwefels.

Es sprechen viele Gründe dafür, daß nicht nur der lösliche, sondern auch der unlösliche Schwefel ringförmig gebaut ist. Eine Reaktion mit anderen Substanzen ist daher i. a. nur möglich, wenn die Ringe thermisch oder katalytisch aufgesprengt werden. Brauchbare Katalysatoren sind z. B. Amine, die intermediär ein

Aminpolysulfid bilden ( $\text{R}_3\text{N}^+ \rightarrow \text{S}^+ \cdots \text{S}^-$ ), oder Schwefel-Ionen, die mit Schwefel-Ringen zu Polysulfid reagieren. So katalysieren Schwefel-Ionen den Umsatz organischer Disulfide zu Polysulfiden schon bei Zimmertemperatur sehr energisch, bei Gegenwart von Aminen ist gelindes Erwärmen nötig. — Blei- und Zinksalze von Thioäuren werden als Reaktionsbeschleuniger benutzt. Bei Gegenwart von Pyridin reagieren sie häufig schon bei Zimmertemperatur mit Schwefel, wahrscheinlich über ein Zwischenprodukt, das unbeständig ist und zu gemischten Mercaptidpolysulfiden und Disulfid weiterreagiert. Es wurden isoliert z. B.



u. a. Die Bildung der Bleiverbindungen kann als recht empfindlicher Nachweis für elementaren Schwefel benutzt werden. Ähnlich reagieren auch die in der Vulkanisationstechnik benutzten Zinkseifen und Zinkoxyd.

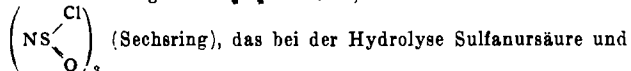
F. FEHÉR, Köln: Über kettenförmige Schwefelhalogen-Verbindungen.

Bei der Umsetzung von  $\text{SX}_2$  bzw.  $\text{S}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}_2$  werden unter HX-Entwicklung Produkte der Zusammensetzung  $\text{S}_n\text{X}_2$  erhalten. Ramanspektroskopische, kryoskopische und viscosimetrische Untersuchungen zeigen, daß in diesen

Schwefel-reichen Systemen langkettige Schwefelhalogen-Verbindungen z. B.  $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$  vorliegen. Es werden jedoch keine einheitlichen Verbindungen, sondern Mischungen aus mehreren Polymerhomologen erhalten. Durch Dünnschichtdestillation konnten aus den Rohprodukten der Chlorverbindungen einzelne Glieder ( $\text{S}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_5\text{Cl}_2$ ) isoliert werden.

M. GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen<sup>1)</sup>.

$\text{S}_4\text{N}_4$ , das einen Achtring bildet, spaltet beim Erhitzen in das explosible  $\text{S}_2\text{N}_2$  auf, das sich zu  $(\text{SN})_x$ , einem elektrischen Halbleiter mit Kettenstruktur, polymerisiert. Diese Spaltung ist auch mit Ammoniak möglich. Das dabei entstehende Ammoniakat kann in ein Imid der Orthoschwefeligen Säure  $\text{S}(\text{NH})_2$  und ein Imid des Schwefelhydroxyds  $\text{S}(\text{NH})$  zerlegt werden. Es bildet eine Anzahl Metall-Thionitrosyl-Verbindungen, z. B.  $\text{Pb}(\text{NS})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{NS})_3$ ,  $\text{Ag}(\text{NS})$ ,  $\text{Ag}(\text{NS})_2$ . Die Thionitrosyle von Nickel und Kobalt erhält man aus den entspr. Carbonylen und  $\text{S}_4\text{N}_4$ . Mit Thionylchlorid bildet  $\text{S}_4\text{N}_4$  einen Sechsering  $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_3$ , der mit  $\text{SO}_2$  zu  $\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_5$  oxydiert wird. Oxydation des Thiazylchlorids, das bei der Chlorierung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  entsteht, führt zum Sulfanurchlorid



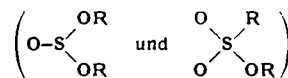
Imidosulfamid gibt. Ammoniak reagiert mit Schwefeltrioxyd unter Bildung von Sulfimid  $\text{O}_2\text{SNH}$ , das sich zu Sechs- und Achtringen polymerisiert oder bei Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kettenförmige Sulfimidosulfonsäure  $\text{HO}_2\text{S}-(\text{HNSO}_2)-\text{OH}$  bildet.  $\text{SO}_2$  reagiert mit  $\text{NH}_3$  analog. Völlig anders als  $\text{NH}_3$  benimmt sich Hydroxylamin gegenüber  $\text{SO}_3$ : es wird addiert zu  $\text{H}_3\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3$ .

KARL FISCHER, Erlangen: Untersuchungen über die Kristallstruktur des Silber-Sulfimides ( $\text{AgNSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Es wurde am Ag-Sulfimid gezeigt, daß mit der Harker-Synthese Strukturprobleme gelöst werden können, die den früheren Lösungsversuchen widerstanden. Das Ag-Sulfimid erwies sich nach Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen als hexagonal. Auf Grund des Auslöschgesetzes und der Laue-Symmetrie ergab sich in Übereinstimmung mit chemischen Befunden, daß ein trimeres Anion vorliegt. Mit Hilfe der Harker-Synthese konnte jetzt gezeigt werden, daß das  $(\text{NSO}_2)_3^{3-}$  bezüglich der N- und S-Atome einen ebenen Ring darstellt, in Übereinstimmung mit chemischen Befunden.

D. VOIGT und F. GALLAIS, Toulouse: Recherches magnéto-optiques sur la structure des sulfites acides en solution aqueuse.

Der Faraday-Effekt (Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes durch Substanzen, die unter dem Einfluß eines Magnetfeldes stehen) ist bei der Lösung von Strukturproblemen oft den anderen physikalischen Methoden (z. B. Brechungsindex, magnetische Suszeptibilität) vorzuziehen, weil sich die mit dieser Methode gemessenen Werte für zwei isomere Molekelformen



viel stärker unterscheiden (23%) als die Meßwerte der beiden anderen Methoden (5%, 8%). Da die Atomgruppen R einen bestimmten und bekannten Anteil an der Drehung haben, kann der Wert für die Schwefelige Säure unter Zugrundelegung der beiden möglichen Strukturen berechnet werden. Ein Vergleich mit den entspr. Messungen an reiner Schwefeliger Säure würden es gestatten, die Struktur der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zu bestimmen. Konzentrierte Schwefelige Säure kann aber nicht hergestellt werden. Dagegen konnte das Hydrosulfit-Ion  $\text{HSO}_3^-$  vermessen werden. Durch Bestimmung

der spezif. Drehung der beiden isomeren Verbindungen  $\text{O}-\text{S} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$  (I, Ester der schwefeligen Säure) und  $\text{O} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$  (II, Methylsulfon-

säure) konnte berechnet werden, daß das erstgenannte Ion eine Drehung von  $103 \cdot 10^{-2}$  min hat, während das isomere Ion eine solche von  $61 \cdot 10^{-2}$  min hat. Die Messung an K-, Na- und Lithydrosulfiten ergab für das Hydrosulfit-Ion im Mittel  $104 \cdot 10^{-2}$  min, womit eindeutig erwiesen ist, daß es in der Form I vorliegt. In Übereinstimmung damit werden beim Raman-Spektrum keine S-H-Frequenzen gefunden. Mit der gleichen Methode konnte gezeigt werden, daß das Pyrosulfit-Ion in wäßriger Lösung in zwei Hydrosulfit-Ionen gespalten wird.

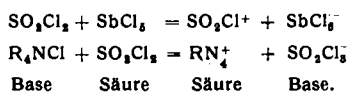
<sup>1)</sup> Siehe auch Z. Naturforsch. 9b, 567 [1954].

H. B. van der HEIJDE, Amsterdam: Studien über die Wackenroder-Reaktion mit Hilfe von radioaktivem Schwefel.

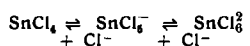
Die Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{SO}_2$  liefert in wäßriger Lösung elementaren Schwefel nach  $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , solange  $\text{H}_2\text{S}$  im Überschuß ist. Ist  $\text{SO}_2$  im Überschuß, so bildet sich neben elementarem S eine Mischung der Polythionsäuren  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n=2$  bis 6). Die Reaktion wurde mit radioaktiv markiertem Schwefel ( $^{35}\text{S}$ ) verfolgt. Unter allen Versuchsbedingungen ( $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  als Gase — auch verdünnt mit  $\text{N}_2$  — in Wasser eingeleitet, oder beide in Wasser gelöst und dann gemischt, oder  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  aus den entspr. Na-Salzen mit Salzsäure freigemacht) stammten immer  $\frac{2}{3}$  des ausgefallenen Schwefels vom  $\text{H}_2\text{S}$  und nur  $\frac{1}{3}$  vom  $\text{SO}_2$  ab. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit einigen früher vorgeschlagenen Deutungsmöglichkeiten der Wackenroder-Reaktion. Das Fehlen eines Isotopenaustausches zwischen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  schließt aus, daß ein Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionspartnern und eventuellen Zwischenprodukten besteht.

V. GUTMANN, Wien: Ionenreaktionen in Lösung von Sulfurylchlorid.

Wasserfreies Sulfurylchlorid dissoziiert entsprechend  $2 \text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}^+ + \text{SO}_2\text{Cl}_3^-$  (Chloridotropie) und hat daher auch eine geringe Eigenleitfähigkeit ( $2 \cdot 10^{-8}$  rez. Ohm). Diese Eigendissoziation bestimmt den Charakter von zugegebenen Stoffen, die unter Aufnahme oder Abgabe von  $\text{Cl}^-$  in Lösung gehen, als Säure oder Base. Da  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  nur eine kleine DK hat, bilden sich leicht Ionenpaare. Deswegen und auch wegen der sehr starken interionischen Wechselwirkung gilt erst bei Konzentrationen  $< 10^{-3}$  das  $\sqrt{c}$ -Gesetz von Onsager. Nach der Definition ist die Base ein  $\text{Cl}^-$ -Ionen-Donator, die Säure ein Acceptor:



Eine Verbindung kann gleichzeitig als Säure und Base vorliegen:



Die Verhältnisse gleichen also völlig denen bei anderen wasserfreien Lösungsmitteln.

J. FLAHAUT, Paris: Sulfures et oxysulfures métalliques dans la chimie des hautes températures.

Die Herstellung einiger Metall-oxysulfide und -subsulfide sowie ihre Eigenschaften — bes. bei hohen Temperaturen — werden beschrieben. Um die Oxysulfide von U, Th, Zr, Y zu erhalten, wird über ihre Oxyde bei  $1100^\circ\text{C}$  ein trockener Schwefelwasserstoff-Strom geleitet. U. U. gebildetes Sulfid wird mit verdünnter Säure gelöst. Dieser Weg läßt sich beschreiten, wenn das Oxysulfid schneller gebildet wird als das Sulfid. Wenn die Bildung des Sulfides schneller verläuft, muß man vom Sulfid ausgehen, auf das man bei  $500^\circ\text{C}$  schonend feuchten Sauerstoff einwirken läßt. Dies Verfahren führt bei den Seltenen Erden am schnellsten zum Ziel. Bei hohen Temperaturen reduziert Aluminium die Oxysulfide zu Subsulfiden, z. B.  $\text{ThS}$ ,  $\text{US}$ ,  $\text{U}_2\text{S}_3$ . Speziell  $\text{ThS}$  und  $\text{CeS}$  sind bei hohen Temperaturen außerordentlich widerstandsfähig, so daß man sie als Material für Schmelztiegel benutzen kann.

A. MICHEL, Lille: Etude de la réaction de l'hydrogène sulfure sur les oxydes de fer.

Die Reaktion zwischen Fe-Oxyden und  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{Fe}_x\text{O}_y + y \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + (y-x) \text{S} + y \text{H}_2\text{O}$ ), die der Entschwefelung der Kokereigase zugrunde liegt, wurde durch magnetothermische und Röntgenstrahl-Untersuchungen studiert. Die zunächst entstehende Eisensulfid-Phase gibt keine Röntgeninterferenzen und ist nur wenig ferromagnetisch. Bei  $100^\circ\text{C}$  wird sie kräftig magnetisiert, und beim Überschreiten des Transformationspunktes bei  $300^\circ\text{C}$  wird sie antiferromagnetisch. Die Schwefel-Aufnahme verläuft anfangs sehr schnell, wird aber mit zunehmender Sättigung verlangsamt. Das vollkommen gesättigte  $\text{FeS}$ , das langsam kristallin wird, kann ohne Veränderung an die Luft gebracht werden, während es leicht zum ursprünglichen Eisenoxyd oxydiert wird, wenn die Reaktion zwischen Fe-Oxyd und  $\text{H}_2\text{S}$  nicht bis zum Ende geführt wurde. (Wiederbelebung des Oxydes, in der Technik erwünscht). Die Schwefel-Bindung findet an der Oberfläche des Oxydes statt, durch Diffusion wird diese bis zur Sättigung immer wieder frei gemacht. Deshalb ist verständlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt.

## Phosphate

H. GUÉRIN und A. ARTUR, Nancy: Sur les phosphates de calcium.

Das System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—CaO—H}_2\text{O}$  ist besonders im basischen Gebiet noch nicht hinreichend bekannt. Die Einwirkung von Phosphorsäure auf Kalksuspensionen liefert Mono- und Bicalcium-orthophosphat. Niederschläge, die mit einer entsprechenden Lösung bei höherem  $p_{\text{H}}$  ( $> 5$ ) in Kontakt stehen, setzen sich aus Bruschit ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Hydroxylapatit zusammen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß sich zwischen der Lösung und dem Niederschlag kein richtiges Gleichgewicht eingestellt hat. Man kommt sehr schnell zum Gleichgewicht, wenn man Bicalciumphosphat und Wasser bei verschiedenen Temperaturen aufeinander einwirken läßt. Die erhaltenen gut kristallisierten Produkte setzen sich aus einem Gemisch von Bicalciumphosphat (Bruschit, Monetit) und Hydroxylapatit zusammen. Aus den Untersuchungen kann gefolgert werden, daß der Hydroxylapatit der einzige basische Bestandteil im System  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—CaO—H}_2\text{O}$  ist. Eine neue Methode zur Darstellung von Tricalcium-orthophosphat ist die Pyrolyse von Calcium-pyro- oder -metaphosphat im Vakuum bei  $1200^\circ\text{C}$ .

H. BRASSEUR, Lüttich: Constitution du phosphate tricalcique hydraté.

Durch Entwässerungsversuche und durch das Studium der Röntgendiagramme und der Refraktion von Kristallen, die unter bestimmten Bedingungen bei hohem Druck erhalten wurden, wird gezeigt, daß es doch ein Hydrat des Tricalcium-orthophosphats gibt.

R. WALLAEYS, Paris-Vitry: Etude d'une apatite carbonatée obtenue par synthèse dans l'état solide.

Da die Existenz eines Carbonatapatites noch immer nicht gesichert ist, wurde versucht, diesen durch Reaktionen im festen Zustand herzustellen. Schon durch die Reaktion zwischen Tricalciumphosphat und Calcium-carbonat kann man zu einem Carbonatapatit kommen. Sein Röntgendiagramm ist gut von dem des Hydroxylapatites zu unterscheiden. Aus den Diagrammen kann entnommen werden, daß es ein Gebiet vollkommener Mischbarkeit zwischen Hydroxyl- und Carbonatapatit gibt.

A. S. POSNER, Lüttich: A Discussion of a Defect Apatites Series.

Es wurden eine Anzahl Calciumphosphate verschiedener analytischer Zusammensetzung hergestellt, die alle das Röntgenspektrum des Hydroxylapatites geben. Diese Defektapatite lassen sich jedoch von dem reinen Hydroxylapatit durch Calcinieren bei etwa  $900^\circ\text{C}$  unterscheiden, wobei sie in eine  $\beta$ -Form übergehen. So gehört auch das von Brasseur dargestellte Tricalciumphosphat mit einem Ca/P-Verhältnis von 1,95 zur Reihe der Defektapatite. Die statistische Abwesenheit von Ca in den Apatiten erklärt den Abfall des Brechungsindex mit abfallendem Ca/P-Verhältnis und ihr Ca-Aufnahmevermögen. Möglicherweise gehören die Ca-Phosphate der Knochen und Zähne, die in ihrer chemischen Zusammensetzung bei gleichbleibendem Röntgendiagramm variieren, einer ähnlichen Defektsreihe an.

G. MONTEL, Paris-Vitry: Sur les réactions de synthèse et de décomposition de la fluorapatite provoquant une formation de fluorures de phosphore.

Drei Reaktionen führen im festen Zustand zum Fluorapatit ( $\text{P}_2\text{O}_5, 3\text{CaO}$ ),  $\text{CaF}_2$ . 1.) Erhitzen von Tricalciumphosphat mit Calciumfluorid, 2.) Umsetzen von Chlorapatit mit Ca-fluorid (Austausch Cl gegen F) und 3.) Umsetzen von mit Ca nicht gesättigtem Ca-phosphat mit Ca-fluorid. Da bei der letzten Reaktion Phosphoroxo-fluorid frei wird, läßt sich die Reaktion gravimetrisch verfolgen. Es zeigte sich, daß die Reaktion bei  $900^\circ\text{C}$  anfänglich sehr schnell verläuft (das zeugt von einer großen Diffusionsgeschwindigkeit in den reagierenden Stoffen), später aber sehr langsam wird. Diese Reaktion bietet die Möglichkeit, qualitativ zwischen freiem und an Apatit gebundenem Calciumfluorid zu unterscheiden.

A. BOULLÉ, Paris: Sur la déshydratation de l'orthophosphate bicalcique  $\text{PO}_4\text{HCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Je nach den Herstellungsbedingungen ist die mikroskopisch feststellbare Kristallform des kristallwasserhaltigen Bicalciumphosphats etwas verschieden. (Die Ca-Phosphate wurden auf folgendem Wege gewonnen: Einwirkung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf Kalkmilch, Zusatz von Alkali zu Mono-Ca-phosphat-Lösungen, Umsetzen von  $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung; das Röntgendiagramm ist bei allen Produkten gleich, jedoch variieren bestimmte Interferenzringe in

ihrer Intensität). Das erklärt, daß die Entwässerungskurve des Dihydrates im Bereich von 100–180 °C von Fall zu Fall etwas variieren kann. Das beim Entwässern gebildete Anhydrid hat äußerlich die gleiche Kristallform wie das Hydrat. Es kann durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit das Hydrat zurückbilden.

A. BOULLÉ und R. JARY, Paris: *Sur les phosphates de silicium*.

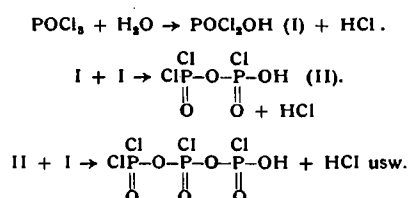
Bei der Einwirkung von erhitzter Phosphorsäure auf Kieselsäure erhält man eine Mischung gut kristallisierter Verbindungen. Um diese genauer zu untersuchen, wurden Mischungen von kolloidaler Kieselsäure in Phosphorsäure verschiedener Zusammensetzung eingedampft. Struktur und Eigenschaften der entstehenden Stoffe hängen von der Temperatur und dem Verhältnis  $P_2O_5/SiO_2$  in der Ausgangslösung ab. Ist dies größer als 1, so erhält man zunächst  $Si(HPO_4)_2$ , ein sekundäres Si-Monophosphat, das bei Temperaturerhöhung unter Wasserabspaltung in Pyrophosphat  $Si_2P_2O_7$  übergeht, welches in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten kann. Ist das  $P_2O_5/SiO_2$ -Verhältnis in der Lösung kleiner als 1, so bildet sich bei allen Temperaturen das tertiäre Phosphat  $Si_3(PO_4)_4$ . D. h. alle Verbindungen sind Phosphate des vierwertigen Siliciums. Der Aufbau der verschiedenen Si-Phosphate wurde bewiesen, indem sie bei erhöhter Temperatur mit festem oder geschmolzenem Silbernitrat umgesetzt wurden. Si wurde dabei gegen Ag ausgetauscht, und die entstehenden Ag-Phosphate ließen sich in allen Fällen durch ihr Röntgendiagramm identifizieren.

R. A. PARIS und J.-C. MERLIN, Lyon: *Sur quelques propriétés de l'acide hypophosphoreux*.

Das Löslichkeitsdiagramm Unterphosphorige Säure/Wasser wurde mit hochgereinigter Säure aufgenommen. Eine Hydratbildung wurde nicht beobachtet. Obgleich es nicht möglich war, mit Kristallen zu arbeiten, die weniger als 2 % Wasser enthielten, so konnte doch durch Extrapolation der Liquiduskurve der Schmelzpunkt der reinen Säure bestimmt werden: 28 °C, der höher liegt, als bisher angegeben wurde. Durch potentiometrische Messungen mit der Glaselektrode und durch Leitfähigkeitsmessungen wurde die Dissoziationskonstante bestimmt. In Wasser gelöst, ist die Säure nur sehr schwach dissoziiert.

M. VISCONTINI und K. EHRHARDT, Zürich: *Herstellung von Pyrophosphorsäurechlorid*.

Bei der langsamen Hydrolyse von Phosphoroxychlorid entstehen nebeneinander die Chloride der Mono-, Di-, Tri-, Poly- und Trimetaphosphorsäure nach der Reaktion



Wird an Stelle von einem Mol Wasser auf ein Mol Phosphoroxychlorid nur ein halbes Mol Wasser gegeben, so bleibt die Kondensation beim Tetrachlorid der Pyrophosphorsäure stehen:  $I + POCl_3 \rightarrow Cl_2PO-O-POCl_2$ . Um die Reaktion besser leiten zu können, wird sie am zweckmäßigsten in Tetrachlorkohlenstoff oder in Chloroform ausgeführt. Das Chlorid der Diphosphorsäure wird zu weiteren Synthesen, z. B. von Coenzymen, benötigt.

R. KLEMENT, Regensburg: *Neue Untersuchungen an Amido-Derivaten der Phosphorsäure*.

Die freie Diamidophosphorsäure ist gegen Feuchtigkeit nicht beständig; sie wird durch Wassereinwirkung in das Ammoniumsalz der Monoamidophosphorsäure umgewandelt. Die Na-Amido- und Diamidophosphate geben beim Erhitzen Stickstoffhaltige Polyphosphate gleichen Aufbaues wie die durch Entwässern von Mono- und Di-Na-Monophosphat hergestellten Polyphosphate. Das Na-Diamidophosphat geht bei 160 °C unter Ammoniak-Abgabe in ein Na-Diamido-diimido-triphosphat über  $(Na^+ [H_2NPO_3-NH-PO_3-NH-PO_3NH_2]^-)$ , vier O-Atome des Na-Tripolyphosphats sind durch NH ausgetauscht, das leicht in andere Derivate der Tripolyphosphorsäure überführt werden kann. Bei stärkerem Erhitzen (230 °C) führt die Polymerisation unter weiterer  $NH_3$ -Abgabe zu höher kondensierten Produkten: Na-Imidopolyphosphat  $(NaPO_3NH)_x$  (ein Analogon der höheren Polyphosphate). Dieses gibt mit Wasser viskose Lösungen. Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid führt zum Äthylester der Imidopolyphosphorsäure. Eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Esters zeigte, daß das Polymere aus mindestens 18 Kettengliedern auf-

gebaut ist. Ein höher polymerisiertes Imidopolyphosphat, das in Wasser unlöslich ist, erhält man, wenn man das beim Erhitzen von Phosphoroxxytriamid  $OP(NH_2)_3$  gebildete Phosphamid  $(OP(NH_2)(NH))_x$  mit Na-Nitrit und Perchlorsäure umsetzt. Die Natur der Endgruppen der Imidopolyphosphate ist noch nicht geklärt. Ringschluß ist nicht wahrscheinlich. Das Di-Na-Monoamidophosphat gibt bei 130 °C unter  $NH_3$ -Abgabe Na-Imidodiphosphat  $(NaO)_2PO-NH-PO(ONa)_2$  (analog dem Pyrophosphat). Unter abgewandelten Bedingungen kann man aus dem Na-Monoamidophosphat ein anderes Kondensationsprodukt erhalten: Nitrilotriphosphat  $N(PO_3Na)_3$ , das auch aus dem Na-Imidodiphosphat durch Erhitzen entsteht.

H. H. ANDERSON, Philadelphia: *Phosphorus (III) and (V) Isothiocyanates, Isocyanates and Cyanides. Exchange Reactions*.

Phosphor bildet in drei- und fünfwertiger Stufe ähnliche Isothiocyanate, Isocyanate und Cyanide wie Silicium. Auch die Reaktionen zu ihrer Gewinnung sind ähnlich denen, wie sie für die Si-Verbindungen beschrieben wurden. Einige der Phosphor-Halogenoide können durch Wärme polymerisiert werden.

## Metaphosphate

J. P. EBEL, Straßburg: *Etude chromatographique de quelques poly- et méta-phosphates synthétiques et biologiques*.

Mittels Papierchromatographie lassen sich die niederen Poly- und Metaphosphate quantitativ trennen. Als Lösungsmittel wird vorteilhaft eine Mischung von Isopropanol (oder Isobutanol), Wasser, Trichloressigsäure und Ammoniak verwandt. Es konnte gezeigt werden, daß weder ein Monometa- noch ein Dimetaphosphat existieren. Dagegen lassen sich Trimeta- und Tetrametaphosphat sowie deren Hydrolyseprodukte Tripoly- und Tetrapolyphosphat eindeutig charakterisieren. Die Hydrolyse von  $P_2O_5$  führt teilweise zu Tetrametaphosphat. Die Säure, die dem Grahamschen Salz zugrunde liegt, spaltet in Bruchstücke niederen Molekulargewichtes auf. Einige höhere Polyphosphate konnten aus biologischem Material (z. B. aus Bierhefe) gewonnen werden, nämlich die Serie vom Tripolyphosphat bis zu höheren Polyphosphaten mit einem Molekulargewicht von mehreren Tausend. Die meisten Produkte ließen sich auch noch potentiometrisch charakterisieren.

A. BOULLÉ, R. JARY und Mme. DOMINÉ-BERGÈS, Paris: *Sur les méta- et polyphosphates de potassium*.

Durch Neutralisation von Metaphosphorsäure (hergestellt durch Erhitzen von  $H_3PO_4$  im Vakuum) mit KOH und durch Entwässern von  $KH_2PO_4$  wurden eine Anzahl K-Meta- und Polyphosphate hergestellt und mittels Röntgendiagramm, Potentiometrie und Papierchromatographie untersucht. Das durch Neutralisation und Ausfällen mit Alkohol erhaltene  $KPO_3$  enthält etwa 10 % Wasser, das offensichtlich im Kristall gebunden ist ( $KPO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ). Denn durch Gefriertrocknung des Kristallpulvers wird das Röntgendiagramm vollständig verändert. In feuchter Atmosphäre nimmt das Produkt das verlorene Wasser wieder auf. Das Röntgendiagramm des bei 270 °C getrockneten  $KPO_3$ , das noch immer löslich ist, hat Ähnlichkeit mit dem des Kurrolschen Salzes I. Bei stärkerem Erhitzen wird es unlöslich und geht schließlich in das Kurrolsche Salz über. Durch kryoskopische Messungen wurde der Kondensationsgrad der neutralisierten Metaphosphorsäure zu 12 bestimmt. Die Entwässerung von  $KH_2PO_4$  bei höherer Temperatur führt zu einem glasartigen Produkt. Zwischen 255 und 280 °C hat die Kurve Gewichtsverlust gegen Temperatur einen Haltepunkt. Das bei dieser Temperatur hergestellte kondensierte Phosphat hat ein Röntgendiagramm, das bisher noch bei keinem bekannten Phosphat beobachtet wurde.

JOSEPH FISCHER und G. KRAFT, Frankfurt: *Zur analytischen Chemie der kondensierten Phosphate*.

Es wurde über ein neues Analysenverfahren berichtet, das Gemische von Mono-, Di-, Tri- und höheren Polyphosphaten und Trimetaphosphat mit guter Genauigkeit zu analysieren gestattet (auch bei extremen Mischungsverhältnissen). An Genauigkeit und Zeitaufwand ist das Verfahren der Chromatographie überlegen, es erfordert jedoch größere Substanzmengen (etwa 70 mg  $P_2O_5$ ). Das Verfahren bedient sich der  $p_H$ -abhängigen, scharf ausgeprägten Löslichkeitsunterschiede der Ba-Salze der verschiedenen Säuren. Teils werden die bei ihrer Fällung freierwerdenden H-Ionen direkt titriert, teils wird der  $P_2O_5$ -Gehalt der Fällung bestimmt. Mitfällungen treten nur bei Di- und Triphosphat auf, so daß von diesen nur die Summe bestimmt werden kann. Bei mittleren Mischungsverhältnissen und elektrometrischer Titration hat das ohne jede empirische Korrektur arbeitende Verfahren eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$ .

Ein neuer qualitativer Nachweis für das *Grahamsche Salz* wird mitgeteilt. Die mit Triäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid entstehenden gelben Emulsionen sind absolut spezifisch.

U. SCHINDEWOLF, Mainz und K. F. BONHOEFFER, Göttingen: *Polyphosphate als Polyelektrolyte*<sup>1)</sup>.

A. SIMON und E. STEGER, Dresden: *Über die Konstitution des Trimetaphosphat-Anions auf Grund Raman-spektroskopischer Untersuchungen*.

Aus dem vollständigen Spektrum des Trimetaphosphat-Ions kann abgeleitet werden, daß eine Molekelform der Symmetrie  $D_{3h}$  mit ebenem PO-Ring vorliegt. Der Unterschied in der Struktur des dem  $(PO_3)_3^{3-}$  isoelektronischen  $(SO_3)_3$ , das die Symmetrie  $C_{3v}$  mit Transstruktur besitzt, wird auf den heteropolaren Bindungsanteil beim Trimetaphosphat-Ion zurückgeführt.

W. DEWALD, Wiesbaden-Biebrich: *Einige Beobachtungen über die Viskosität von Lösungen des Kurrolschen Kaliumsalzes in Abhängigkeit von den Herstellungsvoraussetzungen der Präparate*.

Die Darstellung von Kurrolschem Kaliumsalz  $(KPO_3)_x$  aus  $KH_2PO_4$  kann mißlingen, wenn im Ausgangsmaterial geringe As-Spuren vorhanden sind. Während man aus As-freiem Monophosphat Kurrolsche Salze mit sehr hohem Molekulargewicht ( $>$

<sup>1)</sup> Vgl. Naturwiss. 40, 435 [1953].

10 000 000) erhält, deren Lösungen Plastizität und Thixotropie besitzen, haben die Lösungen des aus As-haltigem Phosphat gewonnenen Salzes nur ein geringes Molekulargewicht. Das liegt daran, daß die As-Atome in die Phosphat-Ketten eingebaut werden und bei Zugabe von Wasser zum Kettenbruch führen, da die As—O—P-Bindung gegen Wasser sehr instabil ist. Ähnlich wie As wirken  $SVI$ , Si, B und V-Verunreinigungen.

H. MATTENHEIMER, Berlin-Dahlem: *Die enzymatische Aufspaltung anorganischer Poly- und Metaphosphate*.

Mit Extrakten aus Menschenleber und Niere, Rattenleber, Froschmuskel und Bierhefe wurde die enzymatische Aufspaltung einiger Na-Poly- und Metaphosphate untersucht. Di- und Tripolyphosphat werden von allen Extrakten zu Monophosphat abgebaut, während die anderen höheren Polyphosphate nicht von allen Extrakten hydrolysiert werden. Ebenso werden auch das Tri- und das Tetrametaphosphat von verschiedenen Fermentsystemen aufgespalten. Es gibt demnach keine einheitliche Phosphatase, die alle P—O—P-Bindungen spaltet. Magnesium-Ionen erhöhen i. a. die Aktivität der verschiedenen Phosphatasen. Da im Stoffwechsel keine Tri- und Tetrametaphosphate vorkommen, ist die physiologische Bedeutung der beiden Metaphosphatasen noch unbekannt. Polyphosphatasen werden von einigen Pilzsorten (z. B. *Aspergillus Niger*) benötigt, um Polyphosphate zu spalten, die möglicherweise Energiespeicher der Zelle sind. [VB 619]

## Studium schneller Reaktionen

Diskussionstagung der Faraday Society

Vom 7.—9. April 1954 veranstaltete die *Faraday Society* an der Universität Birmingham eine „general discussion“ unter dem oben genannten Thema. An der Tagung, die unter dem Vorsitz von Prof. R. G. W. Norrish stand, nahmen etwa 230 Wissenschaftler aus Großbritannien, den USA, sowie einigen weiteren europäischen Ländern teil.

Im Vordergrund der Diskussionen standen experimentelle Methoden zur Untersuchung schnell verlaufender Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten. Die Wahl des Themas erscheint insofern besonders glücklich, als gerade in den letzten Jahren eine ganze Reihe neuartiger Verfahren zur Untersuchung sehr schnell verlaufender chemischer Reaktionen entwickelt wurden, die in ihrer Anwendung weit über die bisher in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden hinausgehen. Die Erweiterung des Meßbereichs nach kürzeren Reaktionszeiten hin beträgt z. B. im Falle von Flüssigkeitsreaktionen viele Größenordnungen. Darüber hinaus konnten auch die bisherigen Verfahren durch Einführung moderner optischer und elektronischer Meßvorrichtungen wesentlich verbessert und in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden.

Bei der Untersuchung schnellverlaufender Reaktionen treten insbes. zwei Probleme auf: a) Die genügend schnelle Vermischung der Reaktionspartner, b) die trägheitslose Verfolgung des Reaktionsablaufs. Während der Reaktionsablauf mit Hilfe elektronischer Geräte unter Ausnutzung physikalischer (elektrischer, optischer oder thermischer) Eigenschaften des Reaktionsgemisches im allgemeinen hinreichend schnell verfolgt werden kann, bietet die Lösung des erstgenannten Problems die Hauptschwierigkeit. Hinsichtlich der Lösung dieses Problems lassen sich die verschiedenen Verfahren unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenfassen.

Bei Halbwertszeiten  $< 10$  sec versagen die üblichen Mischvorrichtungen. Dagegen läßt sich eine schnelle Durchmischung bei Reaktionen mit Halbwertszeiten bis zu  $10^{-3}$  sec mit Strömungsanordnungen erreichen, wie sie für Lösungsreaktionen von Hartridge und Roughton bereits 1923 entwickelt wurden. Hierbei fließen die beiden Reaktionspartner mit relativ hoher Geschwindigkeit in einer Mischkammer zusammen; in einem anschließenden Beobachtungsröhr läßt sich der Reaktionsablauf verfolgen. Bei kontinuierlichem Fluß („constant flow“) hat man im Beobachtungsröhr eine stationäre Konzentrationsverteilung des Reaktionsproduktes. Mißt man die Konzentration als Funktion des Abstandes von der Mischungskammer, so erhält man aus Strömungsgeschwindigkeit und Abstand die Reaktionsgeschwindigkeit. Stoppt man dagegen die Strömung plötzlich ab („stopped flow“), so ist der zeitliche Konzentrationsverlauf aufzunehmen. Stehen nur geringe Mengen der Versuchssubstanz zur Verfügung, so hat die zweite Methode gewisse Vorteile.

Neben den Strömungsverfahren gibt es eine Reihe weiterer „stationärer“ Methoden, bei denen an Stelle der Strömung der Diffusionstransport (z. B. bei Elektrodenreaktionen) oder auch der Abtransport der Reaktionswärme zur Einhaltung eines stationären Zustandes ausgenutzt werden.

Eine andere Lösung des Problems geht vom Gleichgewichtszustand des zu untersuchenden Systems aus, der durch äußeren Eingriff plötzlich aufgehoben wird, während gleichzeitig die zur Wiederherstellung des Gleichgewichts einsetzende Reaktion verfolgt wird (Relaxationsverfahren). Die Störung des Gleichgewichts kann durch sehr schnelle (periodische, impuls- oder stufenartige) Änderung eines äußeren, die Gleichgewichtslage des Systems bestimmenden Parameters (z. B. Druck, Temperatur, elektrische oder magnetische Feldstärke) hervorgerufen werden. Die Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung ist direkt (oszillographisch) oder auch mit indirekten Verfahren (Dispersion, Absorption) möglich. An dieser Stelle lassen sich auch die Resonanzverfahren (Kernmagnetische Resonanz) sowie optische Methoden (bei photochemisch anregbaren Systemen, Fluoreszenzlöschung, „flash“-Photolyse) aufführen. Eine ausführliche Veröffentlichung sämtlicher Referate sowie der Diskussion erscheint in den „Discussions of the Faraday Society“ 1954.

### Reaktionen in der Gasphase:

H. S. JOHNSTON, Stanford, California: *Photoelectric Methods for Following Fast Gas-Phase Reactions*.

Vortr. beschreibt mehrere Verfahren zur direkten Verfolgung schnell verlaufender Gasreaktionen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich. Die Verfolgung der Reaktion geschieht photoelektrisch (Quarzmonochromator, Filter, Multiplier, oszillographische Registrierung). Wesentlich für die Messungen sind konstante Temperatur und konstantes Volumen während des Reaktionsablaufs, so daß die Ergebnisse reproduzierbar sind und mit denen anderer Methoden verglichen werden können. Konstante Temperaturen sind bei sehr schnell verlaufenden Reaktionen schwierig einzuhalten. Der Anwendungsbereich der vom Vortr. beschriebenen Meßanordnungen umfaßt ein Temperaturintervall von  $-50$  bis  $+600$  °C bei Drucken zwischen 0,1 und 10 mm Hg bzw. einen Bereich zwischen 0 und  $+150$  °C für Drucke zwischen 0,05 mm Hg und 1 atm. Die Reaktionszeiten müssen oberhalb 0,1 sec liegen. Reaktionen zwischen Stickoxyden, Sauerstoff und Ozon sowie Reaktionen mit gasförmigem Fluor wurden mit Hilfe dieser Methoden untersucht.

A. B. CALLEAR und J. C. ROBB, Birmingham, England: *A Thermal Method of Investigating Fast Gas-Phase-Reactions. (The Mercury Photo-Sensitized Decomposition of Ethylene)*.

Die in einem reagierenden Gasgemisch sich einstellende „stationäre Temperatur“ (bezogen auf eine definierte Umgebungstemperatur) gibt die Möglichkeit zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Man mißt in einem temperatur-konstanten Reaktionsgefäß mit Quarzfenster (Lichtquelle: Hg-Lampe, 2537 Å). Parallel zu diesem, im Abstand von etwa 7 mm, ist ein Platin-Widerstandsthermometer zur Messung der stationären Temperatur angeordnet. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde der Quecksilber-photosensibilisierte Zerfall des Äthylens untersucht. Die