

hülle eines Neuen Sterns diskutierte. In einem öffentlichen Vortrag berichtete A. Unsöld (Kiel) unter dem Titel „Kosmische Strahlungen“ über die neueren Beobachtungen und Theorien einmal der kosmischen Kurzwellenstrahlung (im Wellenlängenbereich von etwa 10 cm bis 10 m), zum anderen über die gewöhnlich als „Kosmische Strahlung“ (im Singular) bezeichnete hochenergetische Partikelstrahlung. In dem ersteren Zusammenhang gehörten auch einige Berichte (von H. Daene, Potsdam, und W. Priester, Kiel) über Messungen der Radio-Strahlung der Sonne während der Sonnenfinsternis vom 30. Juni da. Js. sowie eine theoretische Untersuchung von R. Lüst (Göttingen) über die Entstehung der Kurzwellenstrahlung bei Eruptionen auf der Sonne.

Unter den Vorträgen, die sich auf instrumentelle Fragen bezogen, kann hier nur auf einige wenige hingewiesen werden: O. Heckmann (Hamburg) berichtete über den neuen Schmidt-Spiegel der Sternwarte Hamburg-Bergedorf. Dieses Teleskop ist

mit 80 cm freier Öffnung der Korrektionsplatte z. Zt. nicht nur das zweitgrößte Instrument dieser Art überhaupt (es wird nur noch übertroffen von dem großen Schmidt-Spiegel auf dem Mount Palomar mit 1,20 m freier Öffnung), sondern es ist auch durch die konstruktive Durchbildung seiner Montierung von besonderem Interesse. H. Siedentopf (Tübingen) hatte Vorführungen zur Multiplierv-Photometrie vorbereitet; K. Wurm (Hamburg) berichtete über neue Absorptionsfilter für Nebelaufnahmen, deren Wirkung auf der Anwendung neuer chemischer Substanzen beruht.

Weitere wichtige Beiträge betrafen u. a. den Aufbau unseres Sternsystems (S. v. Hoerner (Göttingen); W. Petri (München)) und die Physik der Sonne, zu der zahlreiche Vortragende sprachen; M. Waldmeier (Zürich) führte einen Film von der Finsternis-Expedition der Zürcher Sternwarte vor. Ein Besuch des Zeiß-Werks in Heidenheim gab wertvolle Anregungen für die Weiterentwicklung der astronomischen Instrumente. [VB 624]

Chemie-Dozenten-Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR

Dresden, 20. bis 22. Mai 1954

Aus dem Vortragsprogramm:

W. NODDACK und H. JARCZYK, Bamberg: Über die Farbsehstoffe des menschlichen Auges¹⁾.

Es wird eine einfache Methode beschrieben, mit der sich 3 Farbsehstoffe im menschlichen Auge nachweisen lassen. Das Auge wird mit starkem monochromatischem Licht vorgeblendet und blickt danach auf ein kontinuierliches Spektrum, das auf einem Schirm entworfen ist. Es zeigen sich dann Schwarzstellen, Graustellen und „falsche“ Farben, deren Lage und Ausdehnung von der Wellenlänge des Blendlichtes abhängig ist. Diese abnormalen Stellen im Spektrum lassen sich festhalten und man kann aus ihnen die Absorptionskurven von 3 Farbsehstoffen konstruieren. Die Absorptionsmaxima der 3 Farbsehstoffe liegen bei 6500, 5600 und 4650 Å.

IDA NODDACK und ELISABETH WICHT, Bamberg: Trennung der Seltenen Erden im inhomogenen Magnetfelde^{1a)}.

H. FUNK, Halle: Substitutionsreaktionen zwischen Titan-tetrachlorid und organischen Verbindungen.

In Fortsetzung früherer Arbeiten, in denen gezeigt wurde, daß eine ganze Anzahl Metallchloride mit Hydroxyl-haltigen organischen Verbindungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Substitution reagieren können, wurde auch das Verhalten der Chloride der Metalle der 4. Gruppe des Periodensystems untersucht.

Von diesen zeigt das Titan-tetrachlorid ganz besondere Neigung, in der angedeuteten Weise mit den in Frage kommenden Stoffklassen zu reagieren. Diese Umsetzungen verlaufen im allgemeinen so, daß sie entweder mit der Bildung eines stabilen Adduktes enden, oder, daß sogleich Substitution einsetzt und das vorgelagerte Addukt nicht faßbar ist. Lediglich beim Aceton gelang es, beide Verbindungstypen zu fassen. Es zeigt sich die Tendenz zur Bildung zweifach substituierter Verbindungen von Typ $TiCl_2(OR)_2$. Auffällig ist das häufige Auftreten der Koordinationszahl 5.

Bemerkenswert ist schließlich, daß mit Monoximen nur Additionsverbindungen, mit Dioximen dagegen auch Substitutionsverbindungen erhalten wurden.

O. EMERSLEBEN, Greifswald: Mit welcher Genauigkeit benötigt man die Madelung-Konstante eines Kristalls, beispielsweise vom Steinsalzgitter?

Die bedeutet die Ladung des Elektrons und a die Gitterkonstante eines Ionenkristalls. z sei die Wertigkeit der Ionen dieses Gitters. Dann hat ein aus N Ionenpaaren bestehendes Stück dieses Kristalls in erster Näherung die Gitterenergie

$$\Phi = -\frac{(ze)^2}{a} N \cdot A \vartheta , \quad 0 < \vartheta \leq 1 .$$

Hierin bedeutet A die Madelung-Konstante des betreffenden Gitters, also die Gitterenergie pro Ionenpaar, wenn man $z = 1$, $e = 1$ und $a = 1$ setzt (also im sog. physikalischen Einheitsgitter). Dies gilt mit umso größerer Genauigkeit, je größer N ist, nämlich definitionsgemäß in der Grenze für unendlich großes N , wenn von der endlichen Begrenzung des Kristallstücks abgesehen wird: mit $\vartheta = 1$ ergibt sich der Wert, wenn allein die elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden. Die daneben wirkenden Abstoßungs-

kräfte, die man auch bei entgegengesetzten geladenen Ionen annehmen muß, etwa proportional $1/r^s$, kann man dabei durch den Wert jener Konstanten, etwa mit $\vartheta = 1 - 1/s$, berücksichtigen, wobei sich mit $s = 10$ oft brauchbare Näherungen ergeben haben.

Es tritt die Frage auf: mit welcher Stellengenauigkeit benötigt man die Madelung-Konstante unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die in vorstehender Gleichung auftretenden Faktoren wie e und a nur mit beschränkter Genauigkeit bekannt sind? Nach Vortr. benötigt man trotzdem die Madelung-Konstante mit größerer als der hiernach als ausreichend erscheinenden Genauigkeit, weil z. B. für Fragen des Kristallwachstums und der Tracht der Kristalle Differenzen von Gitterenergiwerten zu berücksichtigen sind. Daher hat es seinen guten Grund, daß man z. B. die Madelung-Konstante des Steinsalzgitters mit 10 (Z. physik. Chemie 199, 179 [1952]) und mehr Dezimalstellen berechnet hat.

G. RIENÄCKER und K. WENCKE, Rostock: Katalytische Eigenschaften und Oberflächenbeschaffenheit von Aluminiumoxyden.

Für die Eignung von γ -Aluminiumoxyden als Katalysator der Dehydratisierung von i-Propanol sind die analytische Zusammensetzung und andere chemische Eigenschaften nur von sekundärer Bedeutung. Auch die absolute Oberflächengröße, ermittelt nach der Methode von Bet, steht in keiner direkten Beziehung zu der katalytischen Aktivität. Erst die Betrachtung der Hohlräumgrößenverteilung im Katalysator im Zusammenhang mit der Oberflächengröße läßt eine Beziehung zur katalytischen Aktivität erkennen. Die Hohlräumgrößenverteilung wurde aus den Adsorptionsisothermen mit n-Butan, die auch zur Ermittlung der Oberflächengröße angewandt wurden, mit Hilfe der Kelvinschen Gleichung berechnet.

A. MÖHRING, Teltow: Über Adsorptionsdoppelbrechung bei Acetyl-cellulose.

Es wurde gefunden, daß sich die negative Doppelbrechung naßgesponnener Triacetatseide langsam in positive umwandelt, wenn man die Seide mit Toluol oder Xylool imbibiert. Es scheint sich um einen Fall von positiver „Adsorptionsdoppelbrechung“ zu handeln, wie sie von D. Vermaas bei Nitrocellulose erkannt und bezeichnet wurde. Acetyliert man aber Baumwoll- oder Zellstoff-Fasern unter Erhaltung der Faserstruktur, so tritt die Umkehrung der Doppelbrechung mit Toluol oder Xylool nicht ein. Ebenfalls nicht, wenn man Viscoseseide durch Acetylierung in Triacetatseide umwandelt. Es wird versucht, dies durch die verschiedenartige Feinstruktur der Faser zu erklären, dargestalt, daß die Moleküle der Imbibitionsmittel bei der Triacetatseide in das durch die Umlösung gestörte Gitter mehr oder weniger eindringen und dadurch besser orientiert werden.

H. FUNK und E. THILO, Berlin: Über Calciumhydrogensilicate.

Am Beispiel des Calcium-trihydrogensilicates $Ca(H_3SiO_4)_2$ bzw. $Ca[SiO(OH)_3]_2$ wird gezeigt, daß es möglich ist, einheitliche und definierte Monosilicate mit 3 „sauren“ Hydroxyl-Gruppen pro Si-Atom präparativ darzustellen. Das an so feinteiligen und oberflächenaktiven Stoffen wie $Ca(H_3SiO_4)_2$ recht festhaftende Adsorptionswasser kann erkannt und abgetrennt werden. Bei der hydrothermalen Entwässerung ist das Disilikat $CaH_4Si_2O_7$, das analytisch mit dem natürlichen Mineral Okenit übereinstimmt, quantitativ faßbar.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 147 [1954].

^{1a)} Vgl. diese Ztschr. 66, 147 [1954].

F. RUNGE und W. ZIMMERMANN, Halle/S.: Organisch substituierte Kieselsäuregele.

Eine Mischkondensation von niedrig molekulärer Kieselsäure mit einer mehrfunktionellen silicium-organischen Komponente zu einem Hydrogel ist in wäßrigem Medium nur zu erreichen, wenn die silicium-organische Verbindung durch Sulfonierung wasserlöslich gemacht wird. Das nach Reinigung und Trocknung erhaltene Xerogel besitzt Kationenaustauschaktivität neben den bekannten Eigenschaften des Silicagels. Es können derart maximal 17 Mol-% organische Reste in das Kieselsäuregel einkondensiert werden.

Eine zweite universellere Möglichkeit besteht in der Reaktion von Organochlorsilanen mit nicht abgesättigten Oxy-Gruppen in getrockneten Kieselsäuregelen, wodurch bis zu 2 Mol-% organische Reste gebunden werden können. Die Produkte dienten als Katalysatoren für Temperaturen bis zu 300 °C.

H. NIEBERGALL, Karlsruhe: Über Polyacetale des Formaldehyds mit Methylsilanolen (nach Versuchen von F. A. Henglein und P. Schmulder).

Bei der Kondensation von Dimethyldichlorsilan mit Methylen-glykol erhält man zwar einen Stoffumsatz (Polyacetal-Bildung), jedoch keine genau zu definierende Substanzen. Aus Methylen-glykol-diacetat und Dimethyl-diäthoxysilan konnten mittels einer neuen katalytischen Umacetalisierungsmethode Diäthoxy-poly-methylsilyl-formal (unter Abspaltung von Äthyacetat) gewonnen werden; als Katalysator eignete sich Natrium-mäthylat. Es wurden u. a. erhalten: Monoäthoxy-dimethylsilyl-methyleglykol-acetat: $C_2H_5O \cdot Si(CH_3)_2 \cdot OCH_2OCOCH_3$, Tetramethyl-1,5-diäthoxy-disilyl-formal: $C_2H_5O \cdot Si(CH_3)_2 \cdot OCH_2O \cdot Si(CH_3)_2 \cdot OC_2H_5$ und höhere Polymere (einschl. dem Pentameren rein isoliert). Die Produkte sind Campher-ähnlich riechende, im neutralen Gebiet verhältnismäßig hydrolysebeständige Flüssigkeiten. Beim Umsatz von Dimethyl-diäthoxysilan mit Methyleglykol-diacetat ergeben sich bei katalytischer Einwirkung von konz. Schwefelsäure und in Gegenwart geringer Mengen Tetraäthoxysilan gummiähnliche Siliconprodukte.

G. SEITZ, Dresden: Die Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus Chloroform nach dem Müller-Rochow-Verfahren.

Die Umsetzungsprodukte des Methylchlorids, Methylenchlorids und Tetrachlorkohlenstoffs bei der direkten Synthese mit Silicium sind größtenteils bekannt. Unter den Umsetzungsprodukten des Chloroforms mit Silicium aber fand sich ein neuer, bisher unbekannter Typ, bei dem drei Silicium-Atome an ein Kohlenstoffatom gebunden sind.

M. WEIST, Dresden: Über spektroskopische Untersuchungen an Trialkylsilanolen und Hexaalkyldisiloxanen.

Ramanspektroskopische Untersuchungen der über die entspr. Chlorsilane erhältlichen Trialkylsilanole und Hexaalkyldisiloxane (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butyl-Verbindungen) ergaben deutliche Differenzen in der Lage und Intensität einzelner Frequenzen. Solche Unterschiede sind bei der Betrachtung homologer Reihen von Verbindungen üblich und wurden z. B. auch bei den Fettsäuren beobachtet. Die Spektren der Silanole und Disiloxane stimmen untereinander jedoch so gut überein, daß die Silanole den Disiloxanen gegenüber sehr ähnlich aufgebaut sein müssen. Einen ähnlichen Aufbau kann man aber nur dann annehmen, wenn zwei Silanol-Moleküle zu einer Doppelmolekül zusammengelagert sind. Als spektroskopische Bestätigung der Zusammenlagerung (Ausbildung von Wasserstoffbrücken) ist das Ausbleiben der Hydroxylvalenz-Schwingung und die im Vergleich zu den Disiloxanen wesentlich höhere Viscosität der Silanole anzusehen.

Die UV-Absorptionsspektren der Silanole und Disiloxane unterscheiden sich nur so wenig, daß so eine Deutung des Molekelaufbaues nicht möglich ist.

HENDA SCHULTE, Berlin: Über die Kondensation des N,N'-Diphenyl-thioharnstoffs mit Malonylchlorid²⁾.

K. WIECHERT und P. F. FÖRSTER, Greifswald: Die Umsetzungen von Alkylenoxyden mit Fluorwasserstoff.

Die Umsetzung von Äthylenoxyd und wasserfreiem Fluorwasserstoff verläuft bis zu -30 °C herunter stark exotherm und ergibt neben polymeren Äthylenoxyden mit geringem Fluor-Gehalt nur Spuren von 2-Fluoräthanol. Dessen Ausbeute kann bis zu 38 % gesteigert werden, wenn größere Mengen Äther als Verdünnungsmittel hinzugegeben werden, wobei die Reaktion im Autoklaven

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 261 [1954].

bei 100° ausgeführt wird. Als Nebenprodukte treten dann bis zu 10 % 2-Fluoräthyl-monoglykoläther, gebildet aus 2-Fluoräthanol und Äthylenoxyd, und bis zu 25 % Glykol-monoäthyläther auf. Dessen Bildung kann nicht durch Annahme einer Spaltung des Diäthyläther und Reaktion des entstandenen Äthanol mit Äthylenoxyd gedeutet werden. Vorr. nehmen folgende Umsetzungen an: Aus Diäthyläther und Fluorwasserstoff bildet sich ein Fluor-Anion und ein Diäthylxonium-Kation. Dies reagiert mit Äthylenoxyd zum tert. (2-Oxyäthyl)-diäthylxonium-Kation, welches mit überschüssigem Äther Glykol-monoäthyläther und Triäthyl-oxonium-fluorid ergibt. Zwar konnte diese letztgenannte Verbindung bisher nicht isoliert werden, jedoch wird durch solchen Reaktionsablauf folgendes zwanglos gedeutet: 1.) Analog verläuft die Bildung von 3-Chlor-2-oxypropyl-äthyläther bei der Umsetzung von Epichlorhydrin und Fluorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen. 2.) Das in den Reaktionsansätzen vorliegende Triäthyl-oxoniumfluorid zeigt die erwartete alkylierende Wirkung gegenüber Wasser, Essigsäure und Benzol. Bei Abwesenheit von Äthylenoxyd werden diese Stoffe unverändert wiedererhalten, da keine tert. Oxoniumsalze gebildet werden. 3.) Das in den Mischungen von Äther, Äthylenoxyd und Fluorwasserstoff enthaltene Triäthyl-oxoniumfluorid setzt sich unter Zersetzung mit ätherlöslichen anorganischen Salzen um, so mit Quecksilber(II)-jodid zu Äthyljodid und Quecksilber(II)-fluorid. 4.) Der gegebene Reaktionsmechanismus deutet zwanglos die Tatsache, daß bei der Darstellung von 2-Fluoräthanol aus Äthylenoxyd und Fluorwasserstoff die Bildung von Polyäthylenoxyden niemals völlig vermieden werden kann, da die tert. Oxoniumsalze eine Ionenkettenpolymerisation auslösen. Wird statt Äther das gegen Fluorwasserstoff beständige Tetrahydrofuran als Verdünnungsmittel verwendet, so entsteht ein Mischpolymeres, das beim Abbau mit Jodwasserstoff neben 1,4-Dijodbutan auch 1,2-Dijodäthan ergibt.

F. SEIDEL, Wolfen, L. WOLF, Leipzig, und H. KRAUSE³⁾, Leipzig: Die Bildungsweise der 2-Oxy-naphthoësäure-(3).

Aus dem Bildungsverlauf der 2-Oxy-naphthoësäure-(1) (I) in Dioxan bei 20 °C wird wahrscheinlich, daß β-Naphthylcarbonat (II) nicht Zwischenprodukt der Synthese ist. Carboxylierungsversuche mit Natrium-β-naphtholat (III) in Äther zeigten, daß I und II gleichzeitig entstehen und keine Neigung zeigen ineinander überzugehen. Der direkte Eintritt des Kohlendioxys in die 3-Stellung des III ist wahrscheinlich⁴⁾, weil durch Carboxylierung des 1-Benzyl-2-naphtholats dieses die noch unbekannte 1-Benzyl-2-naphtholcarbonsäure-(3) bildet. Die Naphthol-Abspaltung bei der Synthese der 2-Oxy-naphthoësäure-(3) ist die Sekundärreaktion einmal gebildeten Mononatriumsalzes der Säure mit III zu Dinatriumsalz und β-Naphthol.

G. NAUMANN, Wolfen: Beitrag zur Synthese von 1,4-Divinylbenzol.

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für reines 1,4-Divinylbenzol beruhen entweder auf der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Dihalogen-Verbindungen mittels organischer Basen, der Dehydratisierung aromatischer Dialkohole mittels Ätzalkali bzw. Dehydratisierungskontakten oder der Decarboxylierung aromatischer Diacrylsäuren. Als neue Synthese wurde die Darstellung des 1,4-Divinylbenzols durch Dehalogenierung von 1¹,1²,4¹,4²-Tetrabrom-1,4-diäthylbenzol mittels Zn-Staub gefunden. Die Umsetzung verläuft in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren und gelang mit einer Ausbeute von 40 % d.Th. Die Verbindung wurde durch Refraktometerwert, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte und Jodzahl identifiziert.

B. MARCHANT, Tharandt: Alte und neue Oxydationsmittel für die Strukturaufklärung in der heutigen organischen Chemie.

Vorr. ging auf die Chemismen der Chromsäure- und Kaliumpermanganat-Oxydation näher ein. Bei diesen Reaktionen spielen Zwischenverbindungen von Substrat und Oxydans (z. B. Chromsäureester) und intermediäre Reduktionszwischenstufen mit besonderer Wirkung (z. B. Manganat bei der Permanganatoxydation) eine wesentliche Rolle. Bei Behandlung von Laevopimarsäure mit Kaliumpermanganat erhielt H. Wienhause eine Dihydroxyoxyd-laevopimarsäure. Dieselbe Verbindung erhielt Vorr. auch bei Verwendung von Manganat. Fumarsäure und Maleinsäure konnten ebenfalls mit Manganat in guten Ausbeuten zu Traubensäure und Mesoweinsäure oxydiert werden. Vorr. nimmt darauf hin an, daß nicht Permanganat die Olefine zu Diolen oxydiert, sondern das zwischendurch gebildete Manganat. Dieses lagert sich entspr. der Vorstellung von Böeseken an die Doppelbindung an. Der entstandene cyclische Ester der manganigen Säure zerfällt alsbald in Diol und Braunstein.

³⁾ Dissertation, Leipzig, 1953.

⁴⁾ Vgl. F. Weygand u. Mitarbeiter, Chem. Ber. 87, 86 [1954].

R. BERTHOLD, Dresden: *Crotylbromid in der präparativen organischen Chemie.*

Es wurde über die präparative Durchführung von Crotylierungen berichtet, die nach den üblichen Methoden der Alkylierungen nur schlechte Ausbeuten liefern, da eine Doppelbindung an dem dem bromierten Kohlenstoffatom benachbarten C-Atom außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Broms bedingt. Es folgte eine elektronische Deutung der Verhältnisse, die vom negativen Feldeffekt der CH_2 -Gruppe bestimmt werden, während die Doppelbindung dieselbe Rolle wie im Allylbromid spielt.

Crotylierungen, sogar von β -Ketosäureester-enolaten, sind auch im wässrigen Medium möglich, wobei die Acidität der Verbindung für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Bei der Crotylierung von Äthylbarbitursäure Na tritt die Substitution nicht in 5-Stellung ein, sondern man erhält eine 5-Äthyl-S-crotyl-isothiobarbitursäure, deren Konstitution bewiesen wurde. Mit KCNO und Crotylbromid erhält man N-Crotyl-allophansäureester, neben wenig Crotyloyanat. Harnstoff reagiert mit Crotylbromid unter Bildung von Crotyl-substituierten Harnstoffen, die sich in Crotylamine überführen lassen.

O. NEUNHOEFFER und **H. ULRICH**, Berlin: *Die Polarisation der Fluoreszenz kristalliner, organischer Substanzen.*

Als Versuchsstoff wurde aus dem Na-Salz der 4-Hydrazino-benzolsulfinsäure und Benzalacetophenon die DL-Triphenyl-pyrazolinsulfinsäure synthetisiert.

Über das Brucinalz wird aus dem Na-Salz der DL-Sulfinsäure das L-Na-Salz erhalten, das eine Molekularrotation von $[\text{M}]_D = -1207 \pm 54^\circ$ zeigt.

Die Kristalle des Racemates und der optisch aktiven Substanz werden in Paraffin eingebettet. Auf dem Mikrotom werden dann 10- μ -Schnitte der senkrecht aufgestellten Kristalle angefertigt.

Das Fluoreszenzlicht des Racemates war bei UV-Anregung linear polarisiert, während bei der optisch-aktiven Verbindung teilweise elliptische Polarisation beobachtet wurde. Elliptisch polarisierte Fluoreszenz ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

H. HOLZAPFEL, Leipzig: *Elektrolytische Dissoziation der Säuren und Massenwirkungsgesetz.*

Vortr. wendet auf die unter Berücksichtigung der Wicleschen 4er-Hydratation des Protons sinngemäß geänderte Brönstedsche Gleichung das Massenwirkungsgesetz an und erhält folgende Formeln:

$$(1) \frac{w^2}{(a - 4w)^4(b - w)} = K; \quad (2) w = a^2 \sqrt{Kb};$$

$$(3) \frac{w^2}{(x^n + K')a^4(b - w)} = K$$

(w = Wiclesches Protonenhydrat, a = Wasser, x = monomeres Wasser, b = Säure (sämtlich in Mol/l), K = Dissoziationskonstante, K' = Hydratationskonstante des Anions, n = Hydratationszahl des Anions). Für Essigsäure gilt Formel (2) überraschend gut für das gesamte Konzentrationsgebiet (0–100 %, max. Fehler: 50 %; im Gebiet 30–80 % Fehler < 2,6 %). Für Salzsäure gilt Formel (1) im Bereich 5–30 % mit max. Fehler von 6,5 %, für Salpetersäure Formel (3) im Gebiet 6,2–62 % mit max. Fehler von 3,2 %. Formel (2) ist Vereinfachung von (1) wegen $w \ll a$ und $w \ll b$. Formel (3) ist aus (1) entwickelt (Wasserassoziation und Anionhydratation berücksichtigt). Konzentration des monomeren Wassers wird als „Aktivität“ des Wassers gedeutet.

R. LANDSBERG und **M. HOLLNAGEL**, Greifswald: *Das anodische Verhalten des Nickels.*

Durch Reduktion des Nickels mit Wasserstoff bei etwa 500 °C vor der anodischen Behandlung ist es möglich, einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu erhalten. Es wurde sorgfältig auf Sauerstoff-Freiheit geachtet. Bei konstanter Stromdichte läßt sich auf diese Weise eine reproduzierbare Zeit bis zum Eintritt der Passivierung messen. Die Abhängigkeit der Passivierungszeit (t) von der Stromdichte (i) ergab die Beziehung $(i - i_0) \sqrt{t} = \text{const.}$ (i_0 ist eine Konstante). Die durch geeignete Auftragung erhaltenen Graden erwiesen sich als stark von der Säurekonzentration abhängig. Der Zusatz an Nickel-sulfat zur schwefelsauren Lösung übt nur einen geringen Einfluß auf die Passivierungszeit aus. Die Wirkung an Magnesium-sulfat ist ähnlich und noch schwächer. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß die Fortdiffusion des Wasserstoffes bei anodischem Stromfluß der maßgebliche Faktor für den Eintritt der Passivierung ist. Der Einfluß der Rührung wurde auch

untersucht und einige Messungen wurden an Nickel-Proben ausgeführt, die nach Reduktion durch Wasserstoff im Hochvakuum ausgeheizt worden waren. Diese Proben verhalten sich anders, als die nichtausgeheizten Proben.

G. SCHOTT, Leipzig: *Die Potentiale der Metalle in fremdionigen Lösungen.*

Ziel der Untersuchungen war es, einen Einblick in das für die Korrosionsforschung bedeutungsvolle Gebiet der sog. fremdionigen Potentiale zu gewinnen. Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit solcher Potentialsysteme waren erfolgreich, zeigten aber die erheblichen Schwierigkeiten und notwendigen Vorsichtsmaßnahmen, die zur Erzielung reproduzierbarer Potentialwerte notwendig sind.

Potentialmessungen an den Systemen Me/NaOH-aq und Me/ HClO_4 -aq, wobei als Elektroden die Metalle Pt, Au, Hg, Ag, Cu, C (Graphit) dienten, wurden durch eine Arbeitshypothese deutet, die als Primärorgang der Potentialbildung eine Adsorption von H_2O -Molekülen an der Elektrode ansieht, die dann weitere potentialbildende Sekundärorgänge auslösen kann. Bei Vorliegen mehrerer potentialbildender Systeme entscheidet die Potentialstabilität über die Potentialbestimmung.

G. GLÖCKNER, Dresden: *Das elektromotorische Verhalten von Glaselektroden in stark sauren Lösungen.*

Glaselektroden zeigen unmittelbar nach dem Einsetzen in Lösungen von Schwefel- und Phosphorsäure selbst bei p_{H} -Werten von –2 keine Abweichungen gegen die Wasserstoff-Elektrode. Bei längerer Einwirkung starker Säuren treten negative Potentialfehler auf, die mit der Zeit größer werden. Die Geschwindigkeit, mit der die Abweichung zunimmt, ist u. a. abhängig von der Konzentration und dem Anion der Säure: sie ist am geringsten in Phosphorsäure-, am höchsten in Salzsäure-Lösungen. Die Potentialänderung hängt exponentiell von der Zeit ab und folgt annähernd der Gleichung

$$\Delta \pi = A + B \cdot \lg t$$

Die Ansicht von Dole, nach der der Säurefehler der Glaselektrode durch die verringerte Wasseraktivität in der sauren Lösung hervorgerufen werden soll, konnte nicht bestätigt werden.

P. CHRISTOFZIK, Leipzig: *Zur Kenntnis des Systems $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$.*

Bestimmungen der spez. Leitfähigkeit, Viscosität und Dichte im genannten System ergaben, daß die den Bestimmungen entsprechenden Mischungskurven innerhalb der Mischfläche bleiben. (Begrenzung der Mischfläche: Kurven der reinen Komponenten). Vorausberechnungen der Werte der spez. Leitfähigkeit und Viscosität sind für große Verdünnung nach Falkenhagen und für hohe Konzentration nach isohydriischen Annahmen möglich. Die Löslichkeit von CrO_3 nimmt mit steigender HClO_4 -Konz. ab. Im wasserarmen System $\text{HClO}_4/\text{CrO}_3$, aq ($\text{aq} < 2$) nimmt die Löslichkeit wieder stark zu, ohne daß Verbindungsbildung festgestellt wurde. In HClO_4 , absolut, lösen sich 258,21 g CrO_3 /l bei 22,5 °C. Die gesättigte Lösung besitzt die Dichte 1,7935/22,5 °C, sie erstarrt bei 12,5 °C, die molare Zusammensetzung ist 6 HClO_4 : 1 CrO_3 . Die spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lösung beträgt 0,0469 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Das konstante molare Verhältnis und die bedeutend höhere spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lösung gegenüber der HClO_4 , absolut, ermutigen dazu, eine Verknüpfung von CrO_3 über H-Brücken mit HClO_4 nach Art eines Überkomplexes anzunehmen.

H. DREYER, Rostock: *Neue Untersuchungen über Mischsalz-Katalysatoren.*

Es wird über verschiedene Mischsalz-Katalysatoren berichtet, die von mehreren Mitarbeitern von Langenbeck von 1950 ab in Rostock im Institut für Katalyseforschung hergestellt wurden. Die neuen Katalysatoren sind Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren. Als Hydrierkatalysatoren übertreffen Nickel-Magnesium-Mischformate die katalytischen Eigenschaften des reinen Nickelformats; teilweise sind sie noch aktiver als Raney-Nickel. Ultraschall beeinflußt die Aktivität von Mischformatkontakten. Da Nickelformat und Magnesiumformat infolge ihrer sehr unterschiedlichen Löslichkeiten heterogene Mischkristalle bilden, wurde eine Vakuumverdampfungsapparatur zur Darstellung einheitlicher Mischkristalle entwickelt. Auch zur Dehydrierung können Mischformate benutzt werden, wobei mit Kupfer-Barium-Mischformaten unterhalb 300 °C gute Ausbeuten bei der Dehydrierung von Äthanol erreicht wurden.

W. NODDACK und IDA NODDACK, Bamberg: *Vorkommen und Anreicherung des natürlichen Elements 43.*

1925 veröffentlichten die Vortragenden — gemeinsam mit O. Berg — die Entdeckung der beiden Elemente 43 und 75, für die die Namen *Masurium* und *Rhenium* vorgeschlagen wurden. Der Nachweis beider Elemente gelang einwandfrei durch ihre Röntgenspektren.

Während sich das Re in wenigen Jahren zu einem allgemein zugänglichen Element entwickelte, wurde von den Vortr. über das Ma seit 1929 nichts mehr publiziert.

Es wurden die Gründe dargelegt, die lange Zeit eine Anreicherung und Darstellung dieses Elementes verhinderten. Sie sind in der außerordentlichen Seltenheit des Elements einerseits und in dem Mangel an Ausgangsmaterialien andererseits zu suchen. 1944 war eine weitgehende Anreicherung gelungen, dann gingen alle Präparate verloren und die Arbeit mußte für 5 Jahre unterbrochen werden. Erst um 1952 gelang es dem Vortr. wieder, Ma-haltige Präparate herzustellen, die für eine Reindarstellung verwendbar sind. Es wurden die Nachweis- und Anreicherungsmethoden für das Ma beschrieben und einige von den Vortr. bisher nicht veröffentlichte Eigenschaften des Elements mitgeteilt.

Die Untersuchungen verliefen unabhängig von der 1937 begonnenen Darstellung des künstlichen Elements 43.

F. THÜMMLER und ILSE MORGENSTERN, Dresden: *Zur quantitativen spektrochemischen Spurenbestimmung in Metallen.*

Die quantitative spektrochemische Spurenbestimmung durch „Lösungsanalyse“ ist mit verschiedenen Unzulänglichkeiten verbunden (geringere Nachweisempfindlichkeit, ungleiche Beschaffenheit der Kohlen u. a.). Das vorgeschlagene Verfahren vermeidet das Abfunken von Lösungen, indem aus deren Abdampfrückständen und einer elektrisch leitenden Komponente) Graphit, Kupferpulver, Silberpulver) Tabletten gepreßt werden. Die Löse-, Enddampf-, Preß- und Abfunkbedingungen können leicht konstant gehalten werden. Aus „Grund“- und „Zusatzlösungen“ werden Testtabletten verschiedener Konzentration hergestellt und deren Spektren mit aufgenommen. Die Methode wurde an mehreren Beispielen besprochen. Die Spuren sind im Funken z. T. bis 0,0001 % bestimmbar, es wird vorher nicht angereichert. Das Gebiet der quantitativen Erfassung nach unten ist größer als bei Lösungsanalysen, z.T. auch größer als in den metallischen Elektroden unter sonst gleichen Bedingungen, die Streuungen sind einigermaßen gering, die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut.

G. ACKERMANN, Dresden: *Untersuchungen an ferromagnetischen Eisenoxyden für Magnettonträger.*

Bei der systematischen Untersuchung der Fällungsbedingungen zur Darstellung elektroakustisch optimal wirkender Eisenoxide wurde gefunden, daß man durch Variation der Reaktionstemperatur bei der Magnetitbildung die Eigenschaften der Oxyde weitgehend verändern kann.

Im Zusammenhang mit der von Starke ausgesprochenen Ansicht über die Entstehung der Magnetite konnte eine erste Aussage über die Veränderung der magnetischen Meßwerte beim Abrösten des Magnetits zum γ -Eisen(III)-oxyd gemacht werden.

Durch röntgenographische Untersuchungen von R. Schrader wurde festgestellt, daß von der Reaktionstemperatur sowohl Teilchengröße als auch die Gitterstörung beeinflußt werden in dem Sinne, daß mit der Temperatur die Teilchengröße anwächst, während der Störgrad der Gitter zurückgeht.

Die Magnetite wurden dann zu γ -Oxyden oxydiert und daraus Magnettonbänder hergestellt. Es zeigt sich, daß die Oxyde mit der höchsten Sättigungsremanenz auch Bänder mit höchster Empfindlichkeit und Ruhedynamik ergaben. Dagegen war die Kopierdämpfung in diesem Falle besonders gering, weil auf den empfindlichen Bändern sehr starke Echos entstanden.

E. BAUMGÄRTEL, Dresden: *Die Bodenkörper des Systems Chrom(III)-arsenat.*

Chrom(III)-orthoarsenat tritt in zwei wasserhaltigen Modifikationen auf, von denen die grauviolette physikalisch-chemisch gut definiert, aber instabil ist, während das stabile grüne Chromarsenat amorph ist und keine definierten Hydratstufen ausbildet. Beide Chromarsenate sind in Wasser schwer löslich; das grüne spaltet hydrolytisch Arsensäure ab.

Die Entstehung des Chromarsenats hängt sehr stark vom pH-Wert ab. Chrom(III)-salze geben mit prim. Arsenat Chromarsenat nur bei extremen Arsenat-Überschüssen, mit sek. Arsenat erst ab einem Überschuß von etwa 30 % und mit tert. Arsenat ab

etwa 80 % der stöchiometrischen Arsenat-Menge. In beiden letzten Fällen entsteht zunächst das grauviolette Chromarsenat. Überschüssiges tert. Arsenat wie auch sehr große Überschüsse von sek. Arsenat führen zu Bildung von Chromhydroxyd als Bodenkörper, das aber lösliches Arsenat noch adsorptiv bindet.

Als amorphe hochmolekulare Substanz besitzt auch das grüne Chromarsenat ein starkes Adsorptionsvermögen für Arsensäure und Alkaliarsenate.

E. THILO und H. GRUNZE, Berlin: *Der Verlauf der thermischen Entwässerung der zweifach sauren Alkaliphosphate.*

Vorwiegend papierchromatographisch wurden die Entwässerungsprodukte der Alkali-dihydrogenphosphate untersucht. Der Entwässerungsverlauf ist vom jeweils vorliegenden Alkali-Ion abhängig. Aus NaH_2PO_4 bildet sich quantitativ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und daraus ohne weitere stabile Zwischenprodukte *Maddrellsches* Salz und Natriumtrimetaphosphat. Die LiH_2PO_4 -Entwässerung verläuft über niedrig- und mittelmolekulare Lithiumpolyphosphate $\text{Li}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (nachweisbar bis $n = 9$) und führt zu hochmolekularem, unlöslichem Lithiumpolyphosphat. Aus KH_2PO_4 entsteht bei langsamer Temperatursteigerung sofort das hochmolekulare, als *Kurollsches* Kaliumsalz bekannte Polyphosphat $(\text{KPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$. Über die Abhängigkeit des Entwässerungsverlaufs von Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit und Wasserdampfpartialdruck wird in der Z. anorg. allg. Chem. berichtet werden.

E. THILO und L. KOLDITZ, Berlin: *Die Konstitution der Arsenatophosphate.*

Bei der Hydrolyse von hochmolekularen Mischkondensaten aus NaH_2PO_4 und NaH_2AsO_4 entstehen neben Monoarsenat entgegen den früheren Annahmen von Thilo und Plaetsche⁵⁾ keine einheitlichen Polyphosphate, sondern Polyphosphat-Gemische. Dies wurde papierchromatographisch erwiesen, da nur die Chromatographie eine exakte Trennung von Polyphosphaten ermöglicht. Die Mischkondensate sind demnach als Arsenatophosphate mit unverzweigten Ketten aus PO_4^3- und statistisch eingestreuten AsO_4^3- -Tetraedern anzusehen. Infolge der wasserenthärtenden oder fällungsverhindernden Wirkung der Polyphosphate mit einem Kondensationsgrad $n \geq 3$ ist ein Trennungsgang der Polyphosphorsäuren auf klassischem Wege unmöglich. Niedermolekulare Arsenatophosphate (Kond.-Grad $n \leq 3$) mit geordneter Verteilung der Arsenat-Tetraeder entstehen nach Thilo und Schulz durch Entwässerung von Mischkristallen aus sauren Phosphaten und Arsenaten, was durch die Chromatographie bestätigt wurde.

B. SARRY, Rostock: *Über Wasserstoff-Verbindungen einiger Schwermetalle.*

Die wasserfreien Chloride von Ni, Co, Fe^{II} und Fe^{III} reagieren mit ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösungen in H_2 -Atmosphäre zu braunschwarzen, öligem Reaktionsprodukten, die durch Auswaschen mit absolutem Äther und wiederholtes Einfrieren bei -190°C zu schmierigen, röntgenamorphen Pulvern verfestigt werden können. Diese enthalten Wasserstoff-Verbindungen der genannten Metalle, deren Zusammensetzung in relativ weiten Grenzen den stöchiometrischen Verbindungen NiH_2 , CoH_2 , FeH_2 und FeH_3 entspricht. Für die Existenz des von Wechselfelder⁶⁾ beschriebenen FeH_6 konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Durch Wasser, Säure oder durch thermische Zersetzung läßt sich der Hydridwasserstoff in Freiheit setzen und bestimmen. Den Hydriden beigegeben ist das gesamte bei der Darstellung entstehende in Äther unlösliche Magnesiumhalogenid. Außerdem enthalten sie organische Substanz in konstanten Mengen (39–43 %), für die die komplexe Bindung an das Hydrid mit stabilisierender Wirkung auf die Metall-Wasserstoff-Bindung anzunehmen ist. Durch Wasser wird NiH_2 zu Ni zersetzt, FeH_2 und FeH_3 zu Fe(OH)_2 und CoH_2 zu einem Gemisch aus Co und Co(OH)_2 . Bei der thermischen Zersetzung wird oberhalb 300°C neben den Hydriden auch die organische Substanz unter H_2 -Abgabe zerstört.

M. CLASING, Halle/S.: *Über Oberflächenschichten, insbes. Oxyd-Schichten und ihren Einfluß auf das Sintern von Metallpulvern.*

Es hatte sich gezeigt⁷⁾, daß die auf Kupferpulver durch Anlaufenlassen erzeugten Oxyd-Schichten nicht ohne weiteres bei höheren Temperaturen beständig sind. Es treten Veränderungen in den Oberflächenschichten ein, und ihr Einfluß erstreckt sich auch auf Sintervorgänge⁸⁾.

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 86 [1950].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 447, 64 [1926].

⁷⁾ Z. f. anorg. allgem. Chem. 271, 81 [1952].

⁸⁾ Ebenda 271, 88 [1952].

Es galt in den weiteren Untersuchungen, das Tatsachenmaterial über diese Erscheinungen zu vermehren und die über ihre Gründe ausgesprochenen Vermutungen zu stützen. Die Begünstigung der Sintervorgänge durch Oxydschichten bestimmter Dicke wurde bei anderen Temperaturen und Korngrößen bestätigt. Die Vermutungen, daß der Einfluß der instabilen Oxyd-Schichten auf die Eigenschaften in der Schaffung einer aufgelockerten Teilchenoberfläche und evtl. begünstigten Oberflächendiffusion besteht, wurde dadurch erhärtet, daß der vom Metall aufgenommene Sauerstoff nicht zu den beobachteten Erscheinungen führt.

H. SACKMANN, Halle/S.: Isomorphiebeziehungen zwischen Tetrahalogeniden der 4. Gruppe.

Die Untersuchung der Erstarrungsgleichgewichte binärer Systeme aus Tetrachloriden der 4. Gruppe (Kombinationen von CCl_4 , SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 und PbCl_4) ergibt einfache Erstarrungstypen. Es kommen vor: Völlige Unmischbarkeit im festen Zustand, vollkommene Mischbarkeit und teilweise Löslichkeit bei den Randkonzentrationen.

Es kann unter Heranziehung von Kristallstrukturanalysen, Dichtewerten im festen Zustand und anderer thermodynamischer Daten einiger dieser Stoffe vermutet werden, daß die Tetrabchloride, Tetrabromide und Tetrajodide der Elemente Si, Ge, Sn, Pb und Ti allgemein isotyp oder sehr ähnliche Kristallstruktur besitzen.

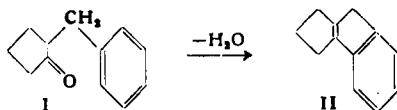
Es gelingt, die Erstarrungstypen weitgehend zu ordnen, wenn man die Systeme dieser Tetrachloride durch den Quotienten der Wirkungsgradienten der Moleküle der betreffenden Partner charakterisiert. Auch die Erstarrungsgleichgewichte mit Tetrachlor-kohlenstoff als Komponente, dessen Hochtemperaturmodifikation Rotationsstruktur besitzen dürfte, lassen sich unter diesem Gesichtspunkt ordnen.

ROLAND MAYER, Leipzig: Die Reduktion der Mono- und Dibenzal-Verbindungen des Cyclopentanons.

In einer nach dem Verdünnungsprinzip arbeitenden Apparatur, konnten kondensierend mit Benzaldehyd das Mono-benzal- und mit Zimtaldehyd das Mono-cinnamal-cyclopentanon präparativ dargestellt werden.

Mit einem Palladium-Katalysator ließ sich das Mono-benzal-cyclo-pentanon in guter Ausbeute zum Benzyl-cyclopentanon (I) und bei Anwendung eines Kupferchromoxyd-Katalysators zum Benzyl-cyclopentanol hydrieren. Analog wurden die Dibenzal-Verbindungen selektiv und total hydriert.

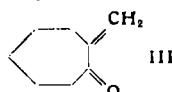
Einige dieser jetzt leicht zugängigen Reduktionsprodukte besitzen eine Bedeutung für Ringschlüsse am Cyclopentan-System: So konnte das Benzyl-cyclopentanon (I) unter Wasserabspaltung direkt zu einem ungesättigten Benzo-bicyclo-octan (II) cyclisiert werden, dessen Dehydrierung untersucht wurde.



W. TREIBS und M. MÜHLSTÄDT, Leipzig: Über die Mannich-Basen des Cycloheptanons.

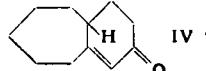
Vortr. wandten die Mannich-Kondensation auf das Cycloheptanon an. Mit Dimethylamin-hydrochlorid und Piperidin-hydrochlorid entstanden, wie erwartet, die Hydrochloride von 1-[Dimethylamino-methyl]-cycloheptanon-(2) I bzw. 1-[Piperidino-methyl]-cyclo-heptanon-(2) II.

Die Basenhydrochloride von I oder II dienen zur Darstellung des 1-Methylen-cycloheptanon-(2) III, dessen Vorliegen durch Dimerisation und Hydrolyse des dimeren o-Methylen-cycloheptanons bewiesen wurde. III ist wahrscheinlich die bei ihrer Entstehung besonders aktive Zwischenverbindung bei den C-Alkylierungsreaktionen der Cycloheptanonbasen.



Die freien Basen eignen sich zu Kohlenstoff-Alkylierungen. I ergab mit Malonester den [Cycloheptanonyl-methyl]-malonsäure-diäthylester. Daraus entsteht durch Verseifung und Decarboxylierung die Cycloheptanon-(2)-[β-propionsäure]-(1).

I ergab nach einer Methode von R. Robinson über das Jod-methylat der Base mit Natriumacetessigester das α-β-ungesättigte Keton IV.



R. METZ, Berlin: Über 1,2,4-Triazine.

Vortr. behandelt Versuche zur Auffindung neuer Wege zur Synthese von 1,2,4-Triazinen. Das spezielle Ziel dieser Arbeiten war die Stammverbindung selbst. Es gelang 5,6-disubstituierte 1,2,4-Triazine durch Kondensation der Monohydrazone von 1,2-Diketonen mit Formamid herzustellen.

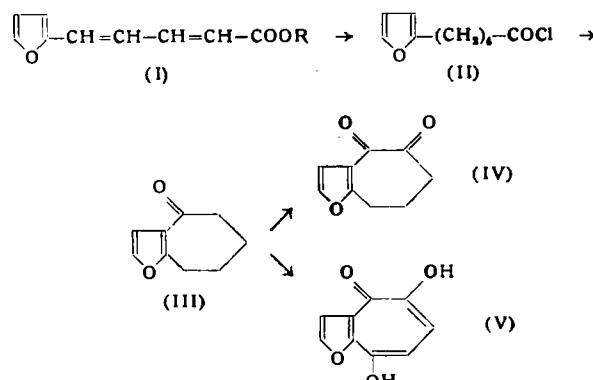
W. RUSKE, Berlin: Über tri- und tetramere Blausäure.

Aus der alkaliinduzierten Polymerisation der Blausäure (I) konnten Lange und Wippermann 1873/74 eine Verbindung isolieren, die sie als Trimeres der I, als Amino-malonsäure-dinitril (II), ansprachen. Analog zur Trimerisation der Nitrile, des Formaldehyds, Thioformaldehyds usw. wäre jedoch als Trimeres von I das 1,3,5-Triazin (III) zu erwarten. Versuche zur Darstellung von III lieferten jedoch nur I oder daraus abgeleitete Sekundärprodukte. Die Molekulargewichtsbestimmung von II deutete auch auf ein Tetramer, das von Bedel als II-hydrocyanid, von Gryszkiewicz-Trochimowski als Diamino-maleinsäure-dinitril, von Hinkel als Amino-imino-bernsteinsäure-dinitril (IV) formuliert wurde. Unter Berücksichtigung des Verseifungs- und Bildungsmechanismus von IV wird die von Miller berichtete Bildung von Aminosäuren in einer CH_4 , NH_3 , H_2 und H_2O enthaltenden Atmosphäre unter der Einwirkung elektrischer Entladungen⁹⁾ als über die Bildung von I und deren Oligomere verlaufend diskutiert. Für das Dimere von I, das Imino-methylisonitril (V), werden die zur Aufstellung der Konstitutionsformel führenden Reaktionen besprochen. Abschließend wird auf die von Grundmann geäußerten Zweifel an der Struktur von V und seinen Beweis der Identität von V mit III eingegangen, eine neue Synthese von III erwähnt und versucht, die nicht aromatischen Eigenschaften von III zu erklären.

W. TREIBS und W. HEYER, Leipzig: Über das Oxy-tropolon.

Bei dem Versuch, ein heterocyclisches Tropolon darzustellen, führten folgende Umsetzungen zum Ziel: Furfurylidene-croton-säureester (I) wird mit Raney-Nickel zum Furyl-valeriansäure-ester hydriert, der Ester verseift und die Säure in das Säure-chlorid (II) übergeführt.

Aus dem Säurechlorid erhält man durch Ringschluß mit SnCl_4 in CS_2 das Furosuberon (III), weiße Kristalle vom Fp 43–44 °C. Das Furosuberon gibt bei der Oxydation mit SeO_3 in Alkohol ein Diketon (IV), ein gelbes Öl, das langsam zu Kristallen erstarrt. Aus dem Oxydationsgemisch konnten wir außerdem gelbe, feine Nadeln isolieren, die bei 194 °C schmelzen. Diese Substanz zeigt in ihren Reaktionen und im UV-Spektrum eindeutig das Verhalten eines Tropolons. Die Analyse deutet auf ein 3,4-(2,3-Furo)-5-oxytropolon (V).



Den Eintritt der Oxy-Gruppe, den wir in 5-Stellung annehmen, führen wir auf die aktivierende Wirkung des Furan-Sauerstoffes bei der Oxydation mit SeO_3 zurück. Versuche, das Diketon zum 3,4-(2,3-Furo)-tropolon zu dehydrieren, sind noch nicht abgeschlossen.

K. EDELMANN, Berlin: Viscosität und Molekulargewicht von Hochpolymeren.

Vereinigt man die Fließkurven verschieden konzentrierter Lösungen zu einem Zustandsbild, so erkennt man Gesetzmäßigkeiten, die es gestatten, das Fließverhalten dieser Lösungen von Hochpolymeren zu einer absoluten viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung heranzuziehen.

⁹⁾ Vgl. Science [New York] 117, 528 [1953].

E. HÜTTIG, G. KÜHNHANSS und J. SAAGER, Zeitz:
Neue Wege zur physikalisch-chemischen Analyse des TTH-Abstreifers (vorgetr. von G. Kühnhanß).

Durch Feinfraktionierung und Auswertung nach der Methode von Gooding und Mitarb.¹⁰⁾ konnten die in den bis 120 °C siedenden Anteilen des TTH-Abstreifers vorhandenen Einzelkohlenwasserstoffe abgeschätzt werden. In den höher siedenden Fraktionen wurden nach chromatographischer Zerlegung Kohlenstoffverteilung und mittlere Ringanzahl nach der n-d-M-Methode ermittelt. Für gesättigte Kohlenwasserstoff-Gemische wurde eine graphische Methode zur Bestimmung der Ringanzahl aus zwei Kennzahlen ($n - \frac{d}{2}$ und d) entwickelt. Die Methode von Gooding wurde auf hochsiedende Fraktionen des TTH-Abstreifers ausgedehnt. Beziehungen zwischen Aromaten-Gehalt und Schmierfähigkeit der Maschinenölfraktion konnten ange deutet werden.

G. REHAGE, Aachen: Über die Zeitabhängigkeit des Brechungsindex von Polystyrolglas¹¹⁾.

K. ALTENBURG, Berlin-Adlershof: Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren¹²⁾.

Es wird an einem einfachen Flüssigkeitsmodell der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und zwischenmolekularen Kräften für niedermolekulare Flüssigkeiten abgeleitet. Die Ergebnisse werden auf Hochpolymere übertragen, wobei dem Umstand, daß Makromoleküle starr sind, dadurch Rechnung getragen wird, daß man von der Grundmolekel ausgeht und neben den sekundären Bindungen zwischen den Grundmolekülen verschiedener Moleküle die primären Bindungen zwischen den Grundmolekülen einer Makromolekel berücksichtigt. Es läßt sich aus der Schallgeschwindigkeit (v), der Dichte (ρ), dem Molekulargewicht (M) und dem mittleren Polymerisationsgrad (P) die „Bindungselastizität“

$$E = \frac{1}{\rho^2} \sqrt{\frac{LP}{M}}$$

ableiten, die eine lineare Funktion des reziproken Wertes des Polymerisationsgrades ist. Dieses Ergebnis wurde an Messungen verschiedener Autoren nachgeprüft und bestätigt.

H. BERG, Dresden: Vergleichende polarographische Untersuchungen an Farbstoffen.

Die polarographisch aktiven Gruppen sind bei Farbstoffen zumeist identisch mit den chromophoren Gruppen, deren unterschiedliche Elektronenacceptoreigenschaften eine Negativierung der Halbstufenpotentiale etwa in der Reihenfolge: Indophenole, Indamine, Oxazine, Thiazine, Indigo-Derivate, Phenazine, Azo-farbstoffe, Anthrachinone, Triphenylmethan-Farbstoffe, Xanthan-Derivate, Acridin-Abkömmlinge bedingen. Durch Einführung von potentialbeeinflussenden Substituenten (mit auxochromer bzw. antiauxochromer Wirkung) wird die Elektronendichte in der aktiven Gruppe verändert, wodurch die vorstehende Reihenfolge nach bestimmten Regeln modifiziert wird. Demzufolge sind auch deutliche Zusammenhänge zwischen Halbstufenpotential, Farbigkeit und chemischer Reduktionsgeschwindigkeit erkennbar.

H. CHOMSE, WOLFGANG HOFFMANN und P. SEIDEL, Berlin: Über die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz bei Organo-Phosphoren¹³⁾.

S. HERZOG, Jena: Über einen Elementkomplex des Vanadins¹⁴⁾. Tri-α,α'-Dipyridyl-VII-jodid, (VDipy₃)J₂, löst sich in Wasser mit intensiv blaugrüner Farbe, die sich bei Luftzutritt bald nach gelb aufhellt. Läßt man dagegen bei völligem Luftsabschluß auf die blaugrüne Lösung Magnesiumpulver unter Schütteln einwirken, so verschwindet die Farbe innerhalb weniger Minuten völlig, und man erhält einen tiefvioletten kristallinen Niederschlag. Er kann durch Umkristallisation aus Pyridin, worin er mit tief stahlblauer Farbe löslich ist, vom Magnesium abgetrennt werden und erweist sich durch Analyse und magnetische Messung als äußerst luftempfindlicher Durchdringungskomplex des formal nullwertigen Vanadins (VDipy₃).

L. WOLF und H.-J. JAHN, Leipzig: Über neue Komplexverbindungen des Thoriums.

Zur Ausarbeitung eines einfachen Verfahrens zur kontinuierlichen Trennung des Thoriums von den Seltenen Erden auf der Basis der Komplex-Extraktion wurden folgende Chelate des Thoriums mit 1,3-Diketonen dargestellt und untersucht:

¹⁰⁾ R. M. Gooding, N. G. Adams u. H. T. Rall, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 2 [1946].

¹¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 649 [1954].

¹²⁾ Vgl. Z. physik. Chem. 202, 14 [1953].

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 261 [1954].

¹⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 611 [1954].

Thorium-tetrakis-(dibenzoylmethan), Fp = 202 °C (unkorr), gelb¹⁵⁾; -(benzoylacetone), Fp = 216–217 °C, weiß¹⁶⁾; -(furoylbenzoylmethan), Fp = 215–217 °C (Zers.), orangegelb; -(anisoylbenzoylmethan), Fp = 242–244 °C (Zers.), tief gelb; -(anisoylaceton), Fp = 208–210 °C (Zers.), gelblich-weiß; -(2-benzoylindanon-1), Fp = 210–214 °C (Zers.), gelb; -(2-acetyltertalonal-1), Fp = 197–210 °C, gelblich-weiß; -(acetylcylopantan-1), Fp = 194–200 °C (Zers.), weiß; -(2-acetylcyclohexanon-1), Fp = 193–194 °C, weiß; -(phenacylbenzoylmethan), Fp = 110 °C, weiß; -(α , β -L-3-benzoylcampher), Fp = 196–197 °C, weiß¹⁷⁾; -(α , β -L-3-oxymethylencampher), Fp = 192–198 °C, weiß; -(m-nitrobenzoylbenzoylmethan), Fp = 222–224 °C (Zers.), weißgelb; -(p-nitrobenzoyl-benzoylmethan), Fp = 290–295 °C (Zers.), zitronengelb; -(m-bromanisoylbenzoylmethan), Fp = 214–215 °C, zitronengelb.

In diesen Komplexverbindungen hat Thorium die Koordinationszahl 8 und bindet jeweils 4 der zweizähligen Chelat-Gruppen. Die Chelate sind in Wasser, Petroläther, Äther und niederen Alkoholen unlöslich oder schwer löslich, dagegen gut löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, Anisol usw. Bei Einbau alicyclischer Ringe in das β -Diketon-Gerüst verbessert sich die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, bei Einführung von Substituenten vermindert sie sich im allgemeinen. Aus wasserfreiem ThCl₄ und Phthalodinitril konnte durch Reaktion bei 260–280 °C ein dunkelgrünes Phthalocyanin des Thoriums dargestellt werden.

H. GROSSE-RUYKEN, Rostock: Eine neue Methode zur Darstellung von Fluorsilanen.

Alkoxy- und Aminosilane, Siloxane und Silazane reagieren mit BF₃ zu Fluorsilanen. Aus den Verbindungen (CH₃)_aSi(OCH₃)_{4-a} entstehen Methylfluorsilane, (CH₃)_aSiF_{4-a}, (Ausbeute 100%). Ebenfalls gelingt eine partielle Fluorierung, z. B. zu den bisher noch nicht dargestellten Verbindungen (CH₃)_aSi(OCH₃)F und CH₃Si(OCH₃)₂F.

Hexamethyldisiloxan reagiert mit einem BF₃-Überschuß zu (CH₃)₆SiF und B₂O₃.

Chlormethoxysilane reagieren zu ClSiF₃, ClSi(OCH₃)F₂, Cl₂SiF₂. Trichlormethoxysilan und Hexachlordisiloxan reagieren bei Zimmertemperatur nicht mit BF₃.

Aminosilane und Silazane bilden mit BF₃ Anlagerungsverbindungen, z. B. (CH₃)₃SiN(CH₃)₂BF₃ oder (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃BF₃, die beim Anwärmen in (CH₃)₃SiF und F₂BN(CH₃)₂ bzw. F₂BN(SiCH₃)₃ zerfallen.

Bei –60 °C lagert auch (CH₃)₃Si—O—Si(CH₃)₃ in Abhängigkeit vom BF₃-Druck 1 bzw. 2 BF₃ an, doch tritt bereits unterhalb 0 °C Zerfall ein.

W. PRITZKOW, Rostock: Über die Autoxidation von Ketonen.

Nach Patentschriften werden Ketone bei höheren Temperaturen von Luft und Sauerstoff zu Carbonsäuren oxydiert. Rieche nahm 1935 an, daß der Angriff des Sauerstoffs in α -Stellung zur Carbonyl-Gruppe beginnt und als erstes Reaktionsprodukt ein α -Keto-hydroperoxyd liefert. Der Verlauf der Ketonoxydation über ein α -Keto-hydroperoxyd konnte inzwischen von Sharp, Patton, Whitcomb für den Fall des Di-isopropylketons, vom Vortr. für das Cyclohexanon und das α -Methyl-cyclohexanon bewiesen werden. Die Zersetzung der α -Keto-hydroperoxyde ist, wie Vortr. bewiesen konnte, eine durch Säuren katalysierte Reaktion und führt zu äquivalenten Mengen von Oxo-Verbindungen und organischen Säuren. Außer dem Mechanismus der Peroxyd-Zersetzung wurden verschiedene Nebenreaktionen der Ketonoxydation diskutiert.

S. HÜNING, Marburg/Lahn: Über den Chemismus der oxydierenden Kondensation von p-Phenyldiaminen mit Phenolen zu Indolin-Farbstoffen¹⁸⁾.

K. FRIEDRICH, Berlin: Über die Synthese von Estern substituierter p-Oxybenzoësäuren mit gleichzeitiger lokalanaesthetischer und sympathicomimetischer Wirkung.

Es wurden Ester von Aminoalkoholen mit Derivaten substituierter Benzoësäuren dargestellt. Besonders interessiert die nachträgliche Einführung einer Carboxyl-Gruppe in den aromatischen Kern eines gemischten Ketons und dessen fast quantitative Reduktion zu einem sek. Alkohol nach einem elektrolytisch-katalytischen Verfahren in einer speziellen Apparatur.

¹⁵⁾ L. Sacconi u. R. Ercoli, Gazz. chim. ital. 79, 731–38 [1949], finden Fp = 192–193 °C.

¹⁶⁾ L. Sacconi u. R. Ercoli, ebenda, Fp = 215–216 °C.

¹⁷⁾ Th. M. Lowry, N. Burgess, J. J. Faulkner u. R. C. Traill, Proc. Roy. Soc. [London], Serie A-132, 387–97, finden für den Thorium-D-3-benzoyl-campher Fp = 130–135 °C.

¹⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 333 [1954].

K. HERMANN, Halle/S.: Über die fermentative Oxydation der Gallussäure.

Eines der bedeutsamsten Oxydationsfermente der Pflanzen ist die o-Polyphenoloxidase. Sie oxydiert 2 Mol. Gallussäure in schwach saurem Medium unter Verlust von 4 Atomen Wasserstoff und 2 Molekülen CO_2 zu einem Benzotropolon, der Purpurogallin-carbonsäure. In der Natur ist diese Säure noch nicht gefunden worden, dürfte aber bei der Beschädigung Gallussäure-haltiger Pflanzen auftreten. Sie unterliegt weiterer Oxydation, wobei an Sauerstoff ärmere „Humin“-ähnliche amorphe Kondensationsprodukte entstehen. Die Purpurogallin-carbonsäure zeigt gegenüber der Gallussäure in stärkerem Maße Gerbstoffeigenschaften; als Gerbstoff kann man sie aber noch nicht bezeichnen. Oxydiert man den nahe verwandten Gallusaldehyd, so entsteht kein Benzotropolon.

K. SCHREIBER, Rostock: Über die Glykoalkaloide einiger Solanum-Arten¹⁹⁾.

Es erschien lohnend, einige in ihrem Glykoalkaloidgehalt noch unbekannte Solanum-Arten zu untersuchen, insbes. diejenigen Arten, die sich durch eine auffallende Resistenz bzw. Anfälligkeit gegenüber dem Kartoffelkäfer auszeichnen.

Die Wildkartoffeln *Sol. chacoense* Bitt., *Sol. commersonii* Dun. und *Sol. schickii* Juz. et Buk. enthalten Solanin, also das Glykoalkaloid, das auch in unserer Kulturkartoffel *Sol. tuberosum* L. vorhanden ist.

Aus der südamerikanischen Wildkartoffel *Sol. acaule* Bitt. wurde ein bisher unbekanntes Glykoalkaloid, Solacaulin, isoliert, das aus dem Aglykon Solanidin, 2 Mol. D-Xylose und 1 Mol. D-Glukose zusammengesetzt ist²⁰⁾. Mit Hilfe der Methode von Kuhn und Gauhe wurde die Kartoffelkäferwirksamkeit des Solacaulins getestet. Es zeigte im Vergleich zu dem unwirksamen Solanin und dem stark vergällenden Demissin aus *Sol. demissum* Lindl. eine mittelständige Wirkung.

W. KNOBLOCH, Dresden: Konstitutionsaufklärung eines Nebenproduktes der Codeinhydrierung.

Nach schwierigen und verlustreichen Reinigungsoperationen konnte aus Nebenprodukten der Codeinhydrierung eine chemisch einheitliche Substanz isoliert werden, welche als Hauptbestandteil des Nebenproduktes angesehen werden mußte. Das Produkt bildete Oxim, Hydrazone usw., ist also ein Keton; da es alkalilöslich ist, mußte eine phenolische Hydroxyl-Gruppe angenommen werden. Der Abbau durch erschöpfende Methylierung nach Hofmann lieferte ein Produkt, welches mit dem Abbauprodukt des Dihydrothebainons identisch war. Vergleiche mit authentischem Material ergaben die Einheitlichkeit beider Substanzen. Zur Nutzbarmachung dieses an und für sich wertlosen Produktes wurde ein Verfahren von Schöpf zur Schließung der Äther-Brücke modifiziert und in guter Ausbeute das wertvolle Dihydrocodeinon erhalten.

H.-G. SCHÄFER, Freiberg/Sa.: Steinkohleterpech, seine Verwendung und Untersuchung.

S. PREISS, Leuna: Untersuchungen über die Zusammensetzung des mitteldeutschen Braunkohlenteerxylenols.

Da die Zusammensetzung des Braunkohlenteerxylenols sich weder durch Überführung der Phenole in ihre entspr. Methyläther noch durch die bei der Oxydation der aliphatischen Seitenketten aus den Phenolen erhaltenen Oxycarbonsäuren in befriedigender Weise aufklären läßt, wurden die Phenole durch chemische Trennungsmethoden isoliert. Nach Zerlegung des Rohxylenols in eng geschnittene Fraktionen wurden aus diesen einzelne Bestandteile teils über die freien Sulfonsäuren, teils über deren Kaliumsalze, teils über die Natriumsalze, erhalten. Die Untersuchungen bestätigten die Vermutung, daß der Hauptbestandteil der Xylenol-Fraktion Äthylphenole sind. Neben den Xylenolen und ihren Homologen wurden mehrere unbekannte Verbindungen gefunden, darunter Monomethyläther zweiwertiger Phenole, sowie neutrale Äther einwertiger Phenole.

A. HUNYAR, Berlin-Teltow: Über die Polymerisation von Acrylnitril.

Wenn man aus Polyacrylnitril Fasern spinnen will, so muß man an das Polymerisat gewisse Anforderungen stellen. Vortr. zeigte, wie man den Verlauf der Polymerisation so lenken kann, daß ganz bestimmte Eigenschaften des Polymerisates sich ergeben. Es gelingt durch Auswahl der Bedingungen, Polymerisate mit möglichst geringen Abweichungen vom mittleren gemessenen Molekulargewicht herzustellen. [VB 609]

¹⁹⁾ Literaturübersicht erscheint in Chem. Techn.

²⁰⁾ K. Schreiber, Chem. Ber. 87, 1007 [1954].

GDCh-Ortsverband Marl

22. September 1954

J. GOUBEAU, Stuttgart: Thermische Zersetzung flüchtiger Metallalkyle.

Bei den Metallalkylen der 2. und 3. Hauptgruppe werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften, darunter auch das Reaktionsvermögen, stark durch die Struktur dieser Verbindungen beeinflußt. Diese ist bei Beryllium, Magnesium und Aluminium im Gegensatz zum Bor durch starke Assoziation charakterisiert, bedingt durch einen besonderen Bindungsmechanismus. Bei allen untersuchten thermischen Zersetzung (Be, Mg und B) werden Gase (meistens Kohlenwasserstoffe), ferner flüchtige und nicht-flüchtige Metallverbindungen erhalten. Beim Beryllium-diäthyl (untersucht von B. Rodewald und Edgar Klein) müssen fünf verschiedene, meist nebeneinander ablaufende Reaktionstypen angenommen werden:

- 1.) Die Abspaltung von Äthylen führt zu —BeH-Bindungen.
- 2.) Die Abspaltung von Äthan führt zu einer Verknüpfung von zwei Metallalkylen: $2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{BeC}_2\text{H}_4\text{BeC}_2\text{H}_5$. Die letztere Verbindung kann nach 1.) Äthylen abspalten.
- 3.) In Gegenwart von flüssigem Beryllium-alkyl tritt Polymerisation des Äthylens ein.
- 4.) Das mit steigender Temperatur zunehmende Auftreten von Methan bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte beweist die Sprengung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.
- 5.) Aus der Zusammensetzung des nichtflüchtigen Rückstandes — ein hochpolymerer Kohlenwasserstoff, auf 1 bis 3 C-Atome mit je einer Be-R-Gruppe substituiert ($R = 70\% \text{H}, 10\% \text{CH}_3$ und $20\% \text{C}_2\text{H}_5$) — muß auf eine von 3.) verschiedene Polymerisations-Reaktion geschlossen werden.

Bei der Vielzahl der Reaktionsprodukte und den zwischen ihnen herrschenden starken zwischenmolekularen Kräften ist eine Reindarstellung einzelner Verbindungen sehr schwierig. Ein gewisser Erfolg wurde durch geeignete Reaktionsführung und durch fraktionierte Destillation erzielt. Durch Anlagerung von Trimethylamin gelang die Reindarstellung der dimeren Verbindung $[\text{C}_2\text{H}_5\text{BeH}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$. Beim Magnesium-diäthyl (untersucht von F. Kasack) wurden unter ähnlichen Bedingungen nur die Reaktionen 1., 2.) und 5.) beobachtet. Die nach 2.) entstehende Verbindung (MgC_2H_4) ist wahrscheinlich di- oder trimer. Die thermische Zersetzung von Bortrimethyl (mit H. J. Becher, M. Saufer und R. Epple) verläuft bei wesentlich höheren Temperaturen (über 400°), wahrscheinlich als Radikalreaktion. Unter den sehr zahlreichen Reaktionsprodukten konnte eine leicht flüchtige Verbindung der Formel $(\text{BC}_2\text{H}_5)_x$ und eine feste der Formel $(\text{BCH})_x$ bisher identifiziert werden. Der Vergleich aller bisher bekannten Tatsachen über die thermische Zersetzung von Metallalkylen lehrt, daß die Reaktion sehr stark von der Polarität der Bindung Metall-Kohlenstoff abhängt. [VB 621]

GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

Gmunden (Österreich), 29. August 1954

E. EBERRIUS, Duisburg-Hamborn: Die direkte Sauerstoff-Bestimmung in Metalloxyden.

Eine rasche und sichere Bestimmung des Sauerstoffs in Metalloxyden erzielt man durch Auflösung des Oxyds oder der Oxyd-haltigen Substanzen in einem Halogenwasserstoff-haltigen, wasserfreien Lösungsmittel und nachfolgende Titration des durch die Umsetzung des Halogenwasserstoffs mit dem Oxyd gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Lösung. Bewährt hat sich eine gesättigte, ca. 9 proz. Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig. Nach dem Auflösen wird zur Bindung des unverbrauchten Chlorwasserstoffs Pyridin zugesetzt. Das dem gebundenen Sauerstoff äquivalente Wasser wird mit Fischer-Lösung vom Titer 2 bis 4 mg Wasser/ml in bekannter Weise titriert¹⁾ und der Verbrauch abzüglich des Blindwertes für Lösungsmittel und Pyridin auf Sauerstoff bzw. Oxydgehalt umgerechnet.

Auf diese einfache Weise wurden CaO , MgO , HgO , CdO , Cu_2O , Bi_2O_3 , As_2O_3 und ZnO analysiert. Einer zusätzlichen Manipulation bedürfen MnO , CuO , PbO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 und PbO_2 . PbO wird in reinem Eisessig unter späterem Zusatz von KJ gelöst, die Eisenoxide im Chlorwasserstoff/Eisessig-Gemisch unter Zusatz wasserfreier Phosphorsäure. Die Lösung der anderen Oxyde ist nach Zugabe des Pyridins zu dunkel für eine visuelle Titration. Mittels Schwefeldioxyd-haltigem Pyridin werden die Lösungen von MnO , MnO_2 und PbO_2 entfärbt, durch Zusatz von

¹⁾ Vgl. E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Monographie zu Angewandte Chemie und Chemie-Ingenieurtechnik, Nr. 65, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim a. d. B. 1954.