

Einige der Chlorwasserstoff-Umsetzungsprodukte, die wie das Stickstofflost  $\beta$ -Chloräthylamino-Gruppen tragen, zeigen eine gewisse Wirkung, die jedoch in keinem Fall an die der Ausgangs-Verbindungen heranreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das einfache 2,5-Bis-äthylenimino-benzochinon-(1,4) (XXIII) und seine etwas besser verträglichen, im Chinon-Kern alkoxylierten Derivate die bisher wirksamsten Präparate dieser Reihe bei Tertumoren sind. Die Frage, ob diese oder eine dieser Verbindungen in der Humanmedizin Be-

deutung erlangen werden, läßt sich noch nicht beantworten. Um zu entscheiden, ob eine Substanz in der Chemotherapie menschlicher Tumoren oder anderer Krebskrankheiten wertvoll ist, bedarf es langdauernder Untersuchungen auf breitestem Grundlage.

Wir danken dem Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums Leverkusen, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Otto Bayer, für seine allzeit gewährte Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Eingeg. am 10. Januar 1955 [A 639]

## Zuschriften

### Darstellung höherer Pseudohalogen-Sulfane

Von Prof. Dr. F. FEHÉR und HELMUT WEBER

Chemisches Institut der Universität Köln

Abteilung für anorganische und analytische Chemie

Im Rahmen der Arbeiten über die Chemie des Schwefels wurden die bisher bekannten Eigenschaften, die Struktur und Bildungsweisen der Schwefel-Cyan-Verbindungen, nämlich:

des Schwefel-dicyanids .....	$S(CN)_2$
des Dithiodans .....	$(SCN)_2$
des Schwefel-dithiodanids .....	$S_2(CN)_2$
des Dischwefel-dithiodanids .....	$S_2(SCN)_2$

untersucht. Vor allem unsere ramanspektroskopischen Untersuchungen legen nahe, daß man diese Verbindungen als die niederen Glieder einer homologen Reihe, der Reihe der Cyan- oder auch Rhodansulfane<sup>1)</sup> mit der allgemeinen Formel  $Sn(CN)_n$ , auffassen kann. Außerdem zeigte es sich, daß die Methode zu ihrer Darstellung aus Quecksilber(II)-rhodanid und  $SCl_n$ ,  $S_2Cl_n$  oder  $S_3Br_n$  sich noch weiter verallgemeinern läßt. Über Halogensulfane mit  $n > 2$  kann man zu höheren Cyansulfanen mit mehr als vier Schwefel-Atomen in der Kette gelangen. Setzt man annähernd formeleine Produkte  $S_4Cl_n$  und  $S_5Cl_n$  in einem indifferenten organischen Lösungsmittel mit Quecksilber-rhodanid um, so erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum gelbe, hoch viscose und in ihrem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln sulfan-ähnliche Öle. Die Ramanspektren dieser Produkte sind voneinander und von denen der niederen Cyansulfane in wesentlichen Punkten verschieden, frei von den Linien des gelösten Schwefels, jedoch charakteristisch für die Cyansulfane und lassen keine andere Deutung zu als die, daß es sich hier um höhere Cyansulfane  $S_6(CN)_2$  und  $S_7(CN)_2$  handelt.

Weitere Untersuchungen über die Natur dieser und noch schwefel-reicherer Verbindungen sind im Gange.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 171]

### Die thermische Stabilität des Chlorylfluorids ( $FCIO_3$ )

Von Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER  
und W. H. BASUALDO

Instituto de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia,  
Universidad de Eva Perón, Rep. Argentina

In einer kürzlich erschienenen Notiz<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Fluor auf Chlorate teilen Bode und Klesper mit, daß sie neben dem Perchlorylfluorid,  $FCIO_3$ , etwa im Mengenverhältnis 3 bis 4:1, eine weitere Substanz erhielten. Dampfdichte- und Siedepunktsbestimmungen sprechen dafür, daß es sich um das erstmals von Schmitz und Schumacher hergestellte Chlorylfluorid,  $FCIO_2$ , handelt. Bode und Klesper geben weiter an, daß dies Produkt schwer zu reinigen ist und daß bei Destillationsversuchen heftige Explosionen auftreten, die zur Zerstörung der Kolonne führen.

Es liegt nahe anzunehmen, daß Chlorylfluorid thermisch wenig beständig ist und zu explosivem Zerfall neigt. Dies ist jedoch keineswegs der Fall.

Chlorylfluorid kann man sehr einfach bei Einhaltung bestimmter Konzentrations- und Temperaturbedingungen durch direkte Reaktion von Fluor mit Chlordioxys erhalten<sup>3)</sup>. Sind die Ausgangsstoffe frei von Verunreinigungen und arbeitet man in einer Quarzapparatur, die keine gefetteten Hähne enthält und möglichst

frei von auch den geringsten Wassermengen ist, so erhält man das farblose  $FCIO_2$  direkt in reiner Form.

Wir haben die Kinetik des thermischen Zerfalls dieser Verbindung sehr eingehend untersucht<sup>4)</sup>. Das reine Produkt zerfällt hiernach in Quarzgefäßen erst bei rund 300 °C mit messbarer Geschwindigkeit. In Glasgefäßen setzt der Zerfall in Folge des katalytischen Einflusses der Gefäßwände etwas früher ein. Bereits kleine Mengen Wasserdampf beschleunigen den Zerfall stark. Einen explosiven Zerfall konnten wir jedoch nicht beobachten.

Es ist jedoch zu beachten, daß das  $FCIO_2$  mit bestimmten organischen Substanzen unter Bildung von freiem Chlordioxys mit großer Geschwindigkeit reagiert. Läßt man z. B. gasförmiges  $FCIO_2$  einen stark gefetteten Hahn passieren, so erhält man ein stark gefärbtes Produkt, das erhebliche Mengen an Chloroxyden, im wesentlichen  $ClO_2$ , enthält. Solche Mischungen können zu heftigen Explosionen Anlaß geben.

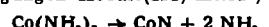
Eingeg. am 21. März 1955 [Z 170]

### Bei thermischem Abbau von Kobalt(III)-amid entstehende Kobaltnitride

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT  
und Dr. NORBERT KRON

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts  
der Universität Bonn

Beim thermischen Abbau von Kobalt(III)-amid kann unter passenden Bedingungen Kobalt(III)-nitrid<sup>5)</sup> erhalten werden:



Beim Erhitzen im Vakuum spaltet dieses weiter Stickstoff ab und geht in Stickstoff-ärmere Reaktionsprodukte über. In unserer 1. Mitteilung über den thermischen Abbau von Kobalt(III)-amid<sup>6)</sup> wurde berichtet, daß sämtliche erhaltene Kobaltnitride röntgenamorph seien. Wir haben den Abbau des Kobalt(III)-amids und die Abbauprodukte erneut eingehend untersucht. Hierbei stellten wir fest, daß die entstandenen Kobaltnitride doch kristallin sind. Der Abbau im Vakuum zwischen 50 und 70 °C ergab eine kubische im NaCl-Gitter kristallisierende Phase von der Idealzusammensetzung  $CoN$  (Gitterkonstante  $a = 4,27 \text{ \AA}$ ). Allerdings wurde die genaue stöchiometrische Zusammensetzung nie erreicht, da der Ammoniak-Abspaltung gleichzeitig eine geringe Stickstoff-Abgabe parallel ging. Meist hatten die Abbauprodukte die Zusammensetzung  $CoN_{0,8}$  bis  $CoN_{0,9}$ . Der Stickstoff-Gehalt der Abbauprodukte sank mit steigender Temperatur. Verschiedene Proben Kobalt(III)-amids wurden auf bestimmte Temperatur jeweils 5 h erhitzt. Das Ergebnis der Abbauprozesse zeigt Bild 1. Das Gitter der kubischen  $CoN$ -Phase blieb bis zur

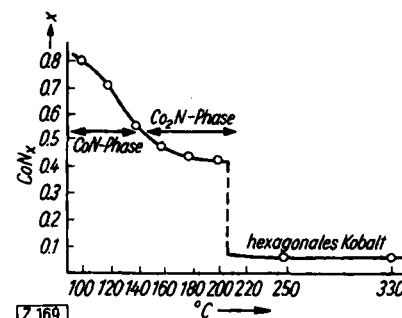


Bild 1

Abbaute von Kobalt(III)-amid im Vakuum (jeweils 5 h erhitzt)

<sup>1)</sup> Bezuglich Nomenklatur siehe F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer, Z. Naturforsch. 7b, 574 [1952], sowie F. Fehér, Vortrag auf dem IUPAC-Kongreß Münster „Schwefel und Schwefelverbindungen“, erscheint demnächst in dieser Ztschr.

<sup>2)</sup> H. Bode u. E. Klesper, diese Ztschr. 66, 605 [1954].

<sup>3)</sup> H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allgem. Chemie 249, 238 [1942].

<sup>4)</sup> Erscheint an anderer Stelle.

<sup>5)</sup> O. Schmitz-Dumont u. Mitarb., Z. anorg. Chem. 253, 118 [1947].

Zusammensetzung  $\text{CoN}_{0.53}$  erhalten. Sank der Stickstoff-Gehalt unter  $\text{N}_{0.5}$  (Abbau bei  $180^\circ\text{C}$ ), so erhielt man eine neue Phase, die identisch mit der von Juza<sup>6</sup>) erstmalig dargestellten  $\text{Co}_2\text{N}$ -Phase (rhombisch verzerrtes hexagonales Gitter) war. Das Gitter dieser Phase blieb bis zur Zusammensetzung  $\text{CoN}_{0.41}$  (Abbautemperatur  $200^\circ\text{C}$ ) erhalten. Der Abbau bei  $220^\circ\text{C}$  führte ebenso wie der bei  $250^\circ\text{C}$  zu metallischem hexagonalem Kobalt, das noch geringe Mengen Stickstoff ( $\text{CoN}_{0.04}$  bzw.  $\text{CoN}_{0.03}$ ) enthielt. Die bei den verschiedenen Abbauteperaturen entstandenen Kobaltnitride können je nach dem Alterungsgrad des verwandten Kobaltnitrides in ihrer Zusammensetzung etwas variieren.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 169]

## Polymerisation von kristallinem Acrylamid durch $\gamma$ -Strahlen

Von ROLF SCHULZ,  
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz,  
A. HENGLEIN,  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Köln  
sowie H. E. v. STEINWEHR und H. U. BAMBAUER,  
Mineralogisches Institut der Universität Mainz

Acrylamid ist im festen Zustand polymerisierbar, so durch thermische Zersetzung von Azo-iso-Buttersäurenitrit unterhalb des Schmelzpunktes<sup>7</sup>). Durch  $\gamma$ -Strahlen tritt bereits bei Zimmertemperatur die Polymerisation im festen Zustand ein<sup>8</sup>). Sie wird durch Radikale ausgelöst, die im Verlauf von Ionisationsprozessen durch gebildete Compton- bzw. Photoelektronen entstehen. Die Acrylamid-Kristalle werden bei der Bestrahlung trübe. Behandelt man sie mit Wasser, so hinterbleibt ein unlöslicher, stark gequollener Rückstand eines offensichtlich vernetzten Polymeren, während der wasserlösliche Anteil des Polymerates aus der erhaltenen viscosen Lösung durch Eingießen in ein Methanol-Äther-Gemisch (1:1) ausgefällt werden kann. Die Umsätze bei unseren Versuchen betrugen 5–40 %.

20–40 stündiges kontinuierliches Extrahieren mit Methanol bei Zimmertemperatur löst aus dem bestrahlten Acrylamid den monomeren Anteil vollständig heraus. Im Rückstand, der aus vernetztem und unvernetztem Polymerisat besteht, lässt sich durch Bromid-Bromat-Titration<sup>9</sup>) keine Spur des Monomeren mehr nachweisen. Die Menge des durch Extraktion mit Methanol erhaltenen Rückstandes stimmt mit der Menge des Polymerates überein, die man bei Behandlung des  $\gamma$ -bestrahlten Acrylamids mit Wasser und anschließendem Ausfällen des Polymeren mit Methanol-Äther erhält.

Das bei der Extraktion zurückbleibende Polymere hat noch die gleiche äußere Kristallform wie das Monomere. Die Doppelbrechung bleibt fast unverändert erhalten. Beim Erwärmen unter einem Polarisations-Mikroskop, das mit einem Koller-Heiztisch ausgerüstet ist, verschwindet die Doppelbrechung erst zwischen 180 und  $190^\circ\text{C}$  ohne Veränderung der äußeren Kristallform und ohne Sintern. Beim Abkühlen tritt die Anisotropie nicht wieder auf. Das Monomere schmilzt dagegen unter den gleichen Beobachtungsbedingungen scharf bei  $86–87^\circ\text{C}$ . Das durch Ausfällung erhalten Polymere zeigt keine Doppelbrechung.

### Kristalloptische und röntgenographische Untersuchungen:

a) Monomeres Acrylamid. Durch Umkristallisation aus Benzol oder Vakuumsublimation erhält man monomeres Acrylamid in Form flachtafeliger Kristalle. Diese zeigen ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel zur Blättchenebene, außerdem senkrecht dazu mit Spaltwinkel bei  $50^\circ$ . In den pseudo-orthorhomischen Kristallen liegen Y und Z fast in der Blättchenebene, Z nahe parallel einer gut entwickelten Kante, nach der die Blättchen meist gestreckt sind. Der Axenwinkel beträgt für  $\text{NaD} : 2V_x = 62^\circ$  (in der Literatur<sup>10</sup>) werden  $58^\circ$  aus 2E angegeben).

b) Bestrahltes Acrylamid. Die äußere Form der Kristalle ist nach der Bestrahlung, abgesehen von der Trübung, unverändert. Auch der Axenwinkel zeigt keinen augenfälligen Unterschied im Vergleich zum unbestrahlten Monomeren. Röntgen-Pulveraufnahmen geben praktisch das gleiche Interferenzbild wie das unbestrahlte Monomere.

c) Bestrahltes Acrylamid nach Extraktion des Monomeren. Es ist eine gewisse Kantenabrundung festzustellen; im allgem. ist aber die Kristallform erhalten geblieben. Die Interferenzfarben

<sup>6)</sup> R. Juza u. W. Sachse, ebenda 253, 95 [1947].

<sup>7)</sup> R. Schulz, G. Renner, A. Henglein u. W. Kern, Makromolekulare Chem. 72, 20 [1954].

<sup>8)</sup> A. Henglein u. R. Schulz, Z. Naturforsch. 9b, 617 [1954]. — Wie wir inzwischen erfahren haben, wurde die Polymerisation des Acrylamids im festen Zustand auch von R. B. Mesrobian, P. Andor, D. S. Ballantine u. G. J. Dienes (J. Chem. Physics 22, 565 [1954]) beobachtet.

<sup>9)</sup> New Product Bulletin No. 28 „Acrylamide“, American Cyanamid Co.

unter dem Polarisationsmikroskop sind stark erniedrigt. Der negative optische Charakter und die ungefähre Orientierung sind erhalten, dagegen hat der Axenwinkel in mehrdeutiger Weise abgenommen: es wurden „Kristalle“ mit Axenwinkeln von ca.  $27–28^\circ$ , aber auch praktisch 1-axige beobachtet. Röntgenographisch dagegen ergibt sich nur noch ein Flüssigkeitsdiagramm. Auch bei einer Drehkristall-Durchstrahlungsaufnahme auf ebenem Film wurde ein textloses Flüssigkeitsdiagramm erhalten. Untersuchungen mit dem Zahlrohrgoniometer sind im Gange.

Somit ergibt sich, daß durch die Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen auf festes Acrylamid ein Polymeres erhalten werden kann, das äußerlich die Kristallform des Monomeren beibehalten hat und noch doppelbrechend ist. Wir schließen hieraus, daß die Wachstumsreaktion in der durch die Kristallstruktur vorgegebenen räumlichen Anordnung abgelaufen ist und betrachten diesen Vorgang als einen Sonderfall der sog. „Replica-Polymerisation“<sup>10</sup>). Da aber das erhaltene Polymere keinen röntgenkristallinen Körper darstellt, dürften die optischen Effekte auf einer Spannungs- oder Ordnungs-Anisotropie beruhen, die durch die fixierte Lage der Monomerenmoleküle während der Polymerisation zustande kommt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das benutzte röntgenographische Gerät.

Eingeg. am 16. März 1955 [Z 167]

## Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Abhängigkeit von Spurenstoffen in Abwässern als Nachweis von Verunreinigungen

Von Dr. RUDOLF KÖPPEN  
Privatlaboratorium, Bad Salzuflen

Der Einfluß geringer schädlicher Fremdstoffmengen auf die Reaktionen von Katalysatoren als auch Enzymen (Katalasen) ist bekannt<sup>11, 12</sup>). Er kann als Nachweismethode für viele Stoffe in Abwässern verwertet werden<sup>13</sup>). Als Testreaktion wählt man am einfachsten die Zersetzung von verd. Wasserstoffperoxyd, wobei die Menge des gebildeten Sauerstoffs bei festgelegter Zeit und Temperatur das Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt und der Bruchteil der Reaktionsgeschwindigkeit von derjenigen in reinem Wasser ohne Hemmstoff das Maß der Fremdstoffwirkung gibt.

Für die Untersuchungspraxis sind am geeigneten hochaktiven Platin-Katalysatoren mit festgelegter Aktivität. Verwendet wurde vornehmlich Platin auf Kieselgel<sup>14, 15</sup>). Platin-Katalysator Nr. 17 wurde, vermischt mit feinpulvrigem, inaktivem Pulvern, z. B. Schlammkreide, verwendet (1 g Platin-Katalysator werden mit 100 g Schlammkreide verrieben. Von der Mischung wurden jeweils 0,1 g in 20 cm<sup>3</sup> Lösung mit 0,5 cm<sup>3</sup> Perhydrol von Merck eingesetzt. Damit waren 0,17 mg Platin in der Gebrauchs-Kontaktmenge enthalten).

Mit den Platin-Kontakten können vornehmlich Stoffe angezeigt werden, die als Gifte auf Atmungsfermente wirken. Als Indikatoren für physiologische Gifte sind sie nur schwer verwertbar<sup>11</sup>), denn Alkali- und Erdalkalimetalle und bes. Magnesiumhydroxyd<sup>16</sup>) stören erheblich. Durch eine Partialvergiftung mit einem geeigneten Stoff, der zugleich als Puffersubstanz wirksam ist, kann der Einfluß der einfachen Salze praktisch ausgeschaltet werden. Bei Gegenwart von 5 % Glykokoll werden mit einer Reaktionsverzögerung nur anormale Beimengungen im Wasser angezeigt. 1 Mol Kaliumcyanid in 500 000 l Wasser setzt z. B. die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzungsgeschwindigkeit bei  $18^\circ\text{C}$  auf die Hälfte herab. 1 Mol Hg(II)-chlorid in 3000 l Wasser vermindern die Sauerstoff-Bildung auf die Hälfte. Aber auch Eiweißstoffe, z. B. 1 Teil Gelatine in 1000 Teilen Wasser, setzen die  $\text{O}_2$ -Bildung auf etwa die Hälfte herab.

Phenol wirkt in geringer Konzentration bei Platin-Katalysatoren nicht als Verzögerer, es wurde daher versucht, Katalase zu verwenden. Liegt dies Enzym in natürlichem Komplex mit empfindlichen Eiweißstoffen vor, wie es z. B. bei wässrigen Extracten aus Kartoffelschalen der Fall ist, dann wirken geringe Mengen Phenol stark verzögernd auf die durch das Enzym aktivierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung. So setzt 1 Mol Phenol in 2000 l Flüssigkeit die Gas-Entwicklung auf die Hälfte herab, wenn der rohe, keinen Reinigungsprozessen unterworfen Ferment-Extrakt verwendet wird. (10 g zerkleinerte Kartoffelschalen wurden mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser gut verrührt, durch ein Tuch abgepreßt und die Stärke neben größeren Bestandteilen herauszentrifugiert. 5 cm<sup>3</sup> der Lösung wurden mit 15 cm<sup>3</sup> Untersuchungswasser oder reinem Vergleichswasser vermengt. Mit 0,1 cm<sup>3</sup> Perhydrol stellte sich nach 2–3 min eine Gas-

<sup>10)</sup> M. Szwarc, J. Polymer Sci. 13, 317 [1954].

<sup>11)</sup> G. Bredig: Anorgan. Fermente, Leipzig 1906, S. 30.

<sup>12)</sup> C. F. Schoenbein, J. prakt. Chem. 29, 340 [1863].

<sup>13)</sup> R. Köppen, Kolloid-Z. 139, 172 [1954].

<sup>14)</sup> R. Köppen, Z. Elektrochemie 38, 938 [1932].

<sup>15)</sup> E. Manegold u. F. Peters, Kolloid-Z. 85, 310 [1938].

<sup>16)</sup> J. D'Ans u. J. Mattner, diese Ztschr. 64, 448 [1952].