

Zusammensetzung $\text{CoN}_{0.53}$ erhalten. Sank der Stickstoff-Gehalt unter $\text{N}_{0.5}$ (Abbau bei 160°C), so erhielt man eine neue Phase, die identisch mit der von *Juza*⁶) erstmalig dargestellten Co_2N -Phase (rhombisch verzerrtes hexagonales Gitter) war. Das Gitter dieser Phase blieb bis zur Zusammensetzung $\text{CoN}_{0.41}$ (Abbautemperatur 200°C) erhalten. Der Abbau bei 220°C führte ebenso wie der bei 250°C zu metallischem hexagonalem Kobalt, das noch geringe Mengen Stickstoff ($\text{CoN}_{0.04}$ bzw. $\text{CoN}_{0.03}$) enthielt. Die bei den verschiedenen Abbautemperaturen entstandenen Kobaltnitride können je nach dem Alterungsgrad des verwandten Kobaltamids in ihrer Zusammensetzung etwas variieren.

Eingeg. am 21. März 1955 [Z 169]

Polymerisation von kristallinem Acrylamid durch γ -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-Buttersäurenitril unterhalb des Schmelzpunktes⁷). Durch γ -Strahlen tritt bereits bei Zimmertemperatur die Polymerisation im festen Zustand ein⁸). 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 Polymerisates 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-Titration⁹) keine Spur des Monomeren mehr nachweisen. Die Menge des durch Extraktion mit Methanol erhaltenen Rückstandes stimmt mit der Menge des Polymerisates überein, die man bei Behandlung des γ -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°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.

Kristallographische 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° . In den pseudo-orthorhombischen 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 NaD : $2V_x = 62^\circ$ (in der Literatur¹⁰) werden 58° 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

⁶) R. Juza u. W. Sachse, ebenda 253, 95 [1947].

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

⁸) 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.

⁹) 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-Durchstrahllaufnahme auf ebenem Film wurde ein textloses Flüssigkeitsdiagramm erhalten. Untersuchungen mit dem Zählrohrgoniometer sind im Gange.

Somit ergibt sich, daß durch die Einwirkung von γ -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“¹⁰). 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^{11, 12}). Er kann als Nachweismethode für viele Stoffe in Abwässern verwertet werden¹³). 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 Hemmstoffe das Maß der Fremdstoffwirkung gibt.

Für die Untersuchungspraxis sind am geeigneten hochaktiven Platin-Katalysatoren mit festgelegter Aktivität. Verwendet wurde vornehmlich Platin auf Kieselgel^{14, 15}). Platin-Katalysator Nr. 17 wurde, vermischt mit feinpulvrigem, inaktiven 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 cm³ Lösung mit 0,5 cm³ 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 verwertbar¹¹), denn Alkali- und Erdalkalimetalle und bes. Magnesiumhydroxyd¹⁶) 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 H_2O_2 -Zersetzungsgeschwindigkeit bei 18°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 10000 Teilen Wasser, setzen die 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 Extrakten aus Kartoffelschale der Fall ist, dann wirken geringe Mengen Phenol stark verzögernd auf die durch das Enzym aktivierte H_2O_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 cm³ Wasser gut verrührt, durch ein Tuch abgepreßt und die Stärke neben größeren Bestandteilen herauszentrifugiert. 5 cm³ der Lösung wurden mit 15 cm³ Untersuchungswasser oder reinem Vergleichswasser vermengt. Mit 0,1 cm³ Perhydrol stellte sich nach 2–3 min eine Gas-

¹⁰) M. Szwarc, J. Polymer Sci. 13, 317 [1954].

¹¹) G. Bredig: Anorgan. Fermente, Leipzig 1906, S. 30.

¹²) C. F. Schoenbein, J. prakt. Chem. 29, 340 [1863].

¹³) R. Köppen, Kolloid-Z. 139, 172 [1954].

¹⁴) R. Köppen, Z. Elektrochemie 38, 938 [1932].

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

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

bildungsgeschwindigkeit ein, die bei reinem Wasser von 20 °C etwa 1 cm³/min betrug. (0,17 mg Platinkatalysator liefern in Glykokol-Gegenwart in sonst reinem Wasser 1,6 cm³). Anscheinend wirken alle auf empfindliche Eiweißstoffe wirkenden Gifte, so bes. auch die Schwermetallsalze. 1 Mol HgCl₂ in 400000 l Wasser reduziert die O₂-Bildung auf den fünften Teil.

Andere Katalasen, wie sie z. B. bei der natürlichen Fäulnis organischer Substanzen entstehen, werden durch Phenole in größerer Verdünnung jedoch nachweislich nicht beeinflußt. Diese Katalase kann dagegen direkt den Nachweis für ein Fäulnisstadium im Wasser geben¹⁷⁾.

Es ist bekannt, daß HCN auf Eisenkontakte aktivierend wirken kann¹⁸⁾. Zahlreiche andere Substanzen wirken gleichfalls aktivierend auf die durch Eisenchlorid beschleunigte Wasserstoffperoxyd-Zersetzung. Es scheint sich um solche Stoffe zu handeln, die zu Komplexsalzbildungen mit Eisensalzen befähigt sind. 1 Teil Phenol in 200000 Teilen Wasser steigert die durch sehr geringe Mengen Eisenchlorid (0,1 cm³ in Eisenchlorid-Lösung in 20 cm³ Lösung) beschleunigte Gasbildung von 0,1 cm³ auf 0,2 cm³/min bei 20 °C.

Die Verfahren lassen sich somit für eine rasche Charakterisierung von Abwassern verwenden. — Eine auf der H₂O₂-Zersetzung beruhende Kennzeichnung von Wasser wird im Jahrbuch 1955 „Vom Wasser“ veröffentlicht werden.

Eintrag am 9. März 1955 [Z 168]

Austausch von Schwefel bei der Reduktion von Disulfiden mit Sulfhydrat

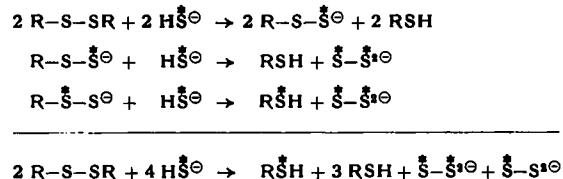
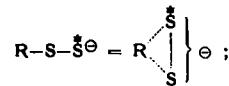
Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND
und Dipl.-Chem. HELGA SCHWAHN¹⁹⁾

Aus dem Inst. f. organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Es wurden die Disulfide von β-Mercapto-äthylamin (Cysteamin), Cystein, Glutathion, Thioglykolsäure und Thiophenol in wasserhaltiger Lösung mit ³⁵S-haltigem KSH zu den Mercaptanen

¹⁷⁾ R. Köppen, demnächst in Gesundheits-Ing.
¹⁸⁾ Kastle u. Loewenthal, J. Amer. chem. Soc. 29, 397, 563 [1903].
¹⁹⁾ Dissert. H. Schwahn, Univ. Frankfurt/M., 1955.

reduziert. Die Reduktionsprodukte ließen sich teils direkt, teils nach Umsatz mit Jodacetat zu den entspr. Thioglykolsäure-Derivaten, papierelektrophoretisch rein aus den Ansätzen abtrennen und auf den Pherogrammen auf ihre Radioaktivität untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß bei sämtlichen Verbindungen radioaktiver Schwefel in die Moleköl eingebaut wird. Die Rate dieses Einbaus betrug bei den meisten etwa 25 % in Übereinstimmung mit den Erwartungen nach einem Reaktionsmechanismus:



Hierbei muß also ein mesomeres organisches Disulfid-Ion als Zwischenprodukt auftreten, in dem der Kohlenstoff „gleichzeitig“ mit beiden S-Atomen in Bindung steht. Im Disulfid selbst findet kein S-Austausch statt. Erwartungsgemäß läßt sich die Einbaurate durch nachfolgende Oxydation des Mercaptans und neuere Reduktion mit ³⁵SH²⁰⁾ erhöhen.

Die Gegenprobe, Reduktion eines radioaktiven Disulfids mit normalem KSH, führte zur gleichartigen Isotopenverteilung mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Oxydation von Mercaptanen mit radioaktivem elementarem Schwefel verläuft wohl über ähnlich gebaute Zwischenstufen, da wir auch hierbei einen S-Austausch beobachtet haben. Mit der Anwendung dieser einfachen Methode zur Markierung von Mercaptanen sind wir beschäftigt.

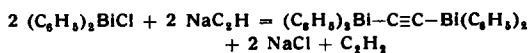
Eintrag am 22. März 1955 [Z 172]

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig am 24. Januar 1955

HELMUT HARTMANN, C. BEERMANN und H. CZEMPIK, Braunschweig: Organo-Phosphor-Verbindungen des Acetylen (vorgetr. von C. Beermann).

In Fortführung der Arbeiten über Organo-Metall- und -Metalloidacetylide¹⁾ wurden Verbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe der allgemeinen Formel (C₆H₅)₂Me-C≡C-Me(C₆H₅)₂ durch Umsetzung der Halogenide (C₆H₅)₂Me-Cl mit NaC₆H₅ in flüssigem NH₃ oder mit BrMg-CC-MgBr in CHCl₃ und Äther hergestellt. Die Reaktionen mit Mononatriumacetylid führen wie bei den Zinn- und Blei-Verbindungen nur zu den Acetylenmonosubstitutionsprodukten, z. B.:



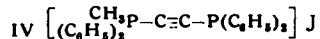
Es wurden dargestellt:

Ia (C ₆ H ₅) ₂ P-C≡C-P(C ₆ H ₅) ₂	Fp 86 °C
Ib (C ₆ H ₅) ₂ As-C≡C-As(C ₆ H ₅) ₂	Fp 100,5 °C
Ic (C ₆ H ₅) ₂ Sb-C≡C-Sb(C ₆ H ₅) ₂	Fp 110,5 °C
Id (C ₆ H ₅) ₂ Bi-C≡C-Bi(C ₆ H ₅) ₂	Fp 145 °C; Zers.

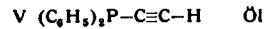
An Derivaten der Phosphor-Acetylen-Verbindung wurden erhalten:

II (C ₆ H ₅) ₂ P-C ^O =C ^O -P(C ₆ H ₅) ₂ Fp 163 °C	durch Oxydation von Ia mit NO ₂ in Äther oder mit H ₂ O ₂ in Aceton,
III (C ₆ H ₅) ₂ P-C ^S =C ^S -P(C ₆ H ₅) ₂ Fp 157,5 °C	durch Kochen von Ia mit S in CS ₂ (rote Zwischenprodukte),

¹⁾ H. Hartmann u. C. Beermann, diese Ztschr. 65, 323 [1953]; Z. anorg. Chem. 276, 20 [1954].



durch längere Einwirkung von CH₃J auf die Lösung von Ia in Äther,



durch vorsichtige Hydrolyse aus IV.

Während Ib, Ic, Id entspr. der zunehmenden Polarität der Me-C≡C-Bindung beim Kochen mit alkoholischer KOH in der angegebenen Reihenfolge mit steigender Leichtigkeit unter Acetylen-Abgabe hydrolytisch gespalten werden nach:

(C₆H₅)₂Me-C≡C-Me(C₆H₅)₂ + 2 H₂O = 2 (C₆H₅)₂MeOH + C₆H₅ verläuft die Spaltung der Phosphor-Verbindung Ia ohne Acetylen-Bildung. Aus dem Reaktionsgemisch kounten jedoch (C₆H₅)₂PO_{OH} und (C₆H₅)₂PH isoliert werden, die durch Disproportionierung von primär gebildetem (C₆H₅)₂POH entstanden sein müssen. Es ist daher auch bei Ia zunächst eine der beiden P-C≡C-Bindungen im gleichen Sinne wie bei Ib-Id hydrolytisch gespalten worden. Dadurch entsteht das Acetylen-Monosubstitutionsprodukt V, in dem die -C≡CH-Gruppe wegen der gestörten Symmetrie der π-Elektronenverteilung stärker zu Additionsreaktionen neigt als die -C≡C-Gruppe im Ausgangsmaterial Ia. Entscheidend dafür, ob bei der weiteren Alkali-Einwirkung auf V Acetylen frei wird, ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Spaltungs- und Additionsreaktion. Im vorliegenden Fall ließ sich zeigen, daß das reine Acetylen-Monosubstitutionsprodukt V beim Kochen mit alkoholischer KOH ohne Acetylen-Entwicklung schnell verändert wird.

In den durch Oxydation oder Phosphoniumsalz-Bildung erhaltenen Verbindungen II, III und IV wird die P-C≡C-Bindung durch Alkalien wesentlich leichter als in Ia gespalten.

Das Disulfid III gibt beim Kochen mit alkoholischer KOH seine -C≡C-Gruppe nur zum Teil als Acetylen langsam ab, das Dioxyd II wird quantitativ unter Acetylen-Entwicklung zersetzt, das Phosphoniumsalz IV wird bereits in CH₃(C₆H₅)₂PO und V zerlegt, wenn man seine Lösung in Aceton eine Aluminiumoxydsäule durchlaufen läßt. [VB 657]