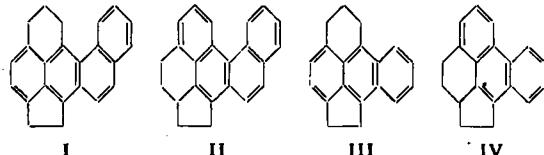


mann die Bildung des Kohlenwasserstoffs „3,6-Dimethyl-steranthen“ denkbar. Die Synthese des Grundkohlenwasserstoffs „Steranthen“ wird beschrieben.

Von Verbindungen dieses Typs muß es, infolge der in ihrem Ringsystem vorhandenen Perinaphthan-Struktur, 2 isomere Formen geben, die sich in der Anordnung der aromatischen Ringe unterscheiden: 1,2-Benzanthracen-Form (lin.-Steranthen, I) und 3,4-Benzphenanthren-Form (ang.-Steranthen, II). Diese bisher



unbekannte linear-angular-Isoomerie kondensierter Perinaphthane konnte verwirklicht werden bei den 1,2-Benzaceperinaphthananen, von denen sowohl die lineare Form (III) als auch die angulare Form (IV), u. a. aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Dehydrierung unter verschiedenen Bedingungen dargestellt wurde. Die angulare Verbindung ist die bevorzugte Form.

Das „Steranthen“ konnte bisher nur in der angularen Form (II) erhalten werden. Dieses entstand auch bei allen Versuchen, bei denen nach den Erfahrungen an den 1,2-Benzaceperinaphthananen die lineare Form entstehen sollte.

O. WISS, Tübingen: Über die enzymatische Umwandlung des Tryptophans in Nicotinsäure im tierischen Organismus.

Der biologische Abbau des Tryptophans zur Nicotinsäure führt über die Zwischenprodukte: Tryptophan — Formylkynurenin — Kynurenin — 3-Oxy-kynurenin — 3-Oxy-antranilsäure — Nicotinsäure.

Ein weiteres, neues Zwischenprodukt liegt zwischen 3-Oxy-antranilsäure und der Nicotinsäure. Der Benzol-Kern der 3-Oxy-antranilsäure wird enzymatisch oxydativ aufgespalten. Es entsteht eine sehr instabile aliphatische Verbindung vom Typ einer Acrolein-aminoformarsäure, deren Isolierung und Strukturaufklärung als Dinitrophenylhydrazone gelang.

Die Umwandlung des 3-Oxy-kynurenins in 3-Oxy-antranilsäure erfolgt durch Abspaltung von Alanin aus der Seitenkette. Durch Reindarstellung des verantwortlichen Enzyms gelang nun der Nachweis, daß nur ein Enzym für diesen neuartigen Spaltungsmechanismus verantwortlich ist. [VB 686]

## „Kondensierte Phosphate“

Fachtagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, 26.—28. April 1955, in Berlin

Die Tagung über „Probleme der Chemie kondensierter Phosphate“ wurde durch Prof. E. Thilo eröffnet.

E. THILO, Berlin: Polyphosphate als Ionenaustauscher.

Das Kalkbindungsvermögen der Polyphosphate beruht auf ihrer Ionenaustauschernatur<sup>1)</sup>. Gegen diese Auffassung schien noch der von Jahr<sup>2)</sup> beschriebene Verlauf der konduktometrischen Titration von Erdalkalisalz- mit Natriumpolyphosphat-Lösungen zu sprechen, denn aus einem der beiden Knickpunkte der Titrationskurve wurde auf die Existenz eines definierten Komplexsalzes der Formel  $[Na_2(Mg^{II}(PO_4)_4)]_x$  geschlossen.

Eine erneute Untersuchung bestätigte die experimentellen Befunde von Jahr, zeigte jedoch, daß der Knickpunkt der Titrationskurve einen Scheineffekt darstellt und durch Überlagerung der Leitfähigkeit der gemischten Alkali-Erdalkali-Polyphosphate mit der Leitfähigkeit des bei der Titration entstehenden Neutralsalzes zustandekommt. Mißt man unter Ausschluß zusätzlicher Neutralsalze die Leitfähigkeiten der gemischten Alkali-Erdalkali-Polyphosphate unter Variation des Alkali-Erdalkali-Verhältnisses, so tritt der Knickpunkt nicht auf.

G. SCHULZ, Ludwigshafen: Beitrag zum Ionenaustausch kondensierter Phosphate.

Zur quantitativen Bestimmung des Austauschvermögens von Polyphosphaten wurde die Löslichkeit von schwerlöslichen Calciumsalzen in wässrigen Lösungen des Grahamschen Salzes, des Natriumtriprophosphates und des Natriumdiphosphates in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Konzentration und von der Temperatur bestimmt. Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Lösungen des Grahamschen Salzes erwies sich im pH-Bereich von 7–14 als praktisch pH-unabhängig, dagegen nimmt sie in Natriumtriprophosphat-Lösungen mit steigendem pH-Wert stark ab. Aus der sehr geringen Löslichkeit in Natriumdiphosphat-Lösungen, die von derselben Größenordnung wie die in Monophosphat-Lösungen ist, läßt sich schließen, daß am Diphosphat-Anion ein echter Ionenaustausch, wie er beim Grahamschen Salz und beim Triphosphat auftritt, nicht stattfindet. Nach der bei Topley<sup>3)</sup> zitierten Methode wurden die Dissoziationskonstanten  $K_c$  der an den Polyphosphat-Anionen gebundenen Calcium-Ionen berechnet. Für Grahamsches Salz wurde im Konzentrationsbereich von  $0,5 \cdot 10^{-2}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-1}$  g-Atom P/l ein Wert von  $K_c = 7,45 \cdot 10^{-6}$  gefunden; für Triphosphat ergaben sich im gleichen Bereich in Abhängigkeit vom pH folgende Dissoziationskonstanten:

$pH = 7,1 \rightarrow K_c = 2,9 \cdot 10^{-6}$ ;  $pH = 8,0 \rightarrow K_c = 3,65 \cdot 10^{-6}$ ;  
 $pH > 8,5 \rightarrow K_c = 1-2 \cdot 10^{-6}$ . Für das Diphosphat ergibt die Rechnung in keinem pH-Bereich eine Konstanz der  $K_c$ -Werte ( $K_c = 3-14 \cdot 10^{-5}$ ), woraus zu schließen ist, daß an Diphosphat-Anionen keine Ionenaustauschvorgänge verlaufen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Calciumcarbonat in den genannten Phosphat-Lösungen wurde die Wärmetönung der Austauschreaktion berechnet. Während der Ionen-

austausch an den Anionen des Grahamschen Salzes und des Natriumtriprophosphates exotherm verläuft ( $-1,94$  bzw.  $-2,31$  Kcal/g-Atom Ca<sup>2+</sup>), erhält man bei formaler Anwendung der Rechnung für das Natriumdiphosphat einen Wert von + 6,55 Kcal.

KÄTHE BOLL-DORNBURGER, Berlin: Über die Struktur des Kurrol'schen Natriumsalzes.

Die Untersuchung der Modifikation A des Kurrol'schen Natriumsalzes ergibt, daß die von Pließ und Wurster<sup>4)</sup> vermutete Struktur nicht zutreffen kann. Die von diesen Autoren ausgesprochene Vermutung gründet sich auf Untersuchungen an Zwillingskristallen, bei denen eine irrtümliche Zuordnung der Reflexe zu den einzelnen Zwillingsindividuen vorgenommen und auf das Vorliegen der Raumgruppe  $P_{2}/c$  geschlossen wurde. Die tatsächlich vorliegende Raumgruppe ist  $P_c$ .

Außerdem liegt eine Schichtstruktur vor, bei der die einzelne Schicht eine höhere, der Raumgruppe  $P\ 2c\ b$  entsprechende Symmetrie hat (in der Bezeichnung nach Alexander und Herrmann: Ebene Raumgruppe  $\mathfrak{B}_h^{II}$ ) als das Gitter im ganzen besitzt. Dieses erklärt die von Pließ und Wurster gefundene Zwillingsbildung. Die Strukturanalyse ist noch nicht abgeschlossen, läßt aber vermuten, daß die Schichten aus Ketten eines bisher noch nicht beobachteten Typs bestehen, deren Identitätsperiode 4 PO<sub>4</sub>-Tetraeder umfaßt.

E. STEGER, Dresden: Ramanspektroskopische Untersuchungen über die Struktur des Pyrophosphat- und Tetrametaphosphatanions.

Auf Grund der Befunde kommen für in Lösung befindliche P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>-Anionen nur Strukturen in Betracht, in denen der POP-Winkel gleich 180° ist. Für die Kraftkonstante der P—O-Einfachbindung wurde ein Wert von  $3,39 \cdot 10^{-5}$  dyn/cm gefunden. Für das Tetrametaphosphat-Anion ist die höchstsymmetrische Form mit ebenem Ring auszuschließen. Wahrscheinlich ist die Struktur von der Symmetrie C<sub>4h</sub>. Die Kraftkonstanten der hybridisierten P=O/P—O-Bindung im Tetrametaphosphat-Anion betragen: f<sub>POP</sub> =  $10,32 \cdot 10^{-5}$  dyn/cm, d<sub>POP</sub> =  $1,23 \cdot 10^{-5}$  dyn/cm.

H. GRUNZE, Berlin-Adlershof: Verlauf der thermischen Entwässerung der Alkalimetaphosphat-hydrate.

Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens beim Erhitzen an freier Atmosphäre lassen sich die Alkalimetaphosphate in drei Gruppen einteilen:

1.) Die Metaphosphat-Anionen unterliegen keinem hydrolyserenden Angriff ihres Hydratwassers oder des Wasserdampfes der Atmosphäre (Na<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Na<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·4 H<sub>2</sub>O, K<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

2.) Die Metaphosphat-Anionen werden beim stufenweisen Erhitzen partiell hydrolysiert (Li<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·4 H<sub>2</sub>O, K<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·2 H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·1 H<sub>2</sub>O).

3.) Die Metaphosphat-Anionen werden beim Erhitzen total hydrolysiert (Li<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3 H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>).

Hydratwasser oder atmosphärischer Wasserdampf wirken auf die Metaphosphatringanionen im wesentlichen zwischen 100 bis

<sup>1)</sup> Vgl. auch E. Thilo, diese Ztschr. 67, 141 [1955].

<sup>2)</sup> K. F. Jahr, Forsch. u. Fortschr. 24, 1. Sonderheft (Nov. 1948); Z. analyt. Chem. 128, 376 [1948].

<sup>3)</sup> B. Topley, Quart. Rev. Chem. Soc. 3, 345 [1949].

<sup>4)</sup> K. Pließ u. Ch. Wurster, Z. anorg. allg. Chem. 267, 49 [1951].

160 °C hydrolysierend ein. Oberhalb 200 °C entstehen aus einigen Metaphosphaten durch thermische Spaltung radikalartige Bruchstücke, die sich sekundär zu thermisch stabileren kondensierten Phosphaten polymerisieren.

*INGRID BORN*, Berlin-Adlershof: *Entwässerungsprodukte saurer Monophosphate mehrwertiger Kationen.*

Vortr. behandelte den Einfluß der Kationenradien auf die Struktur thermisch aus sauren Monophosphaten entstandener kondensierter Phosphate. Die zweiwertigen Kationen mit mittelgroßem Radius  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  bilden Tetrametaphosphate mit ringförmigem Anion, die, mit Ausnahme des  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ , isomorph sind. Auf die Konstitution des  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  und des  $\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$  wurde aus der Isomorphie mit den übrigen Tetrametaphosphaten geschlossen, da diese beiden Verbindungen wegen ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit und Reaktionsträgeit einer chemischen Konstitutionsaufklärung nicht zugänglich sind.  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  bilden bei tiefen Temperaturen ebenfalls Tetrametaphosphate, bei höheren Temperaturen dagegen hochmolekulare Polyphosphate mit Ketten-Anionen. Von den zweiwertigen Kationen mit großem Radius ( $> 1,03 \text{ \AA}$ ) (z. B.  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sind thermisch über von Fall zu Fall verschiedene Zwischenprodukte in reiner Form nur hochmolekulare Polyphosphate darstellbar.

*R. SAUER*, Berlin: *Kondensationsprodukte der Phosphorsäure.*

Bei der thermischen Entwässerung entstehen aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$  primär nur kettenförmige Polyphosphorsäuren der allgem. Formel  $\text{H}_{n+1}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ . Wird der mittlere Kondensationsgrad  $n$  der Polyphosphorsäure-Mischung größer als 15, so tritt zusätzlich eine Vernetzung der Polyphosphorsäuren ein. Während unterhalb 300 °C allein Konstitutionswasser abgegeben wird, entweicht bei höheren Temperaturen daneben steigend auch Phosphor(V)-oxyd. Entwässerungsprodukte der ungefähren Zusammensetzung  $\text{P}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{HPO}_4]_x$  erstarrn nach dem Abkühlen zu festen Gläsern.

Eine bestimmte Polyphosphorsäure mit einheitlichem Kondensationsgrad  $n$  läßt sich durch thermische Entwässerung der Monophosphorsäure nicht darstellen (übrigens auch nicht durch Eintragen von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). In ihrem Verhalten bei der Entwässerung ähnelt die Monophosphorsäure  $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  dem  $\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_4)$  und dem  $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ .

*ANNELIESE SONNTAG*, Berlin-Adlershof: *Vernetzte Polyphosphate.*

Die Natrium-Verbindungen dieser Gruppe entstehen bei der thermischen Entwässerung und anschließendem Schmelzen eines Gemisches von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und freier Phosphorsäure. Die Zahl der theoretisch möglichen Vernetzungsstellen ist gleich der Zahl der in Form freier Phosphorsäure eingeführten P-Atome. Der effektive Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von Temperatur und Schmelzdauer läßt sich dadurch ermitteln, daß man durch Anlagerung von getrocknetem  $\text{NH}_3$ <sup>5)</sup> die Zahl der noch vorhandenen stark sauren OH-Gruppen bestimmt. Die Differenz zwischen der Zahl der in Form freier Phosphorsäure zugegebenen P-Atome und der Zahl der noch vorhandenen stark sauren OH-Gruppen ergibt dann die Zahl der Vernetzungsstellen.

Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit für den Vernetzungsgrad ist dadurch gegeben, daß bei der Hydrolyse der vernetzten Polyphosphate pro vernetztes  $\text{PO}_4$ -Tetraeder eine stark saure OH-Gruppe entsteht, die sich titrimetrisch erfassen läßt. Allerdings muß vor der Hydrolyse durch  $\text{NH}_3$ -Anlagerung die Menge der bereits vorhandenen stark sauren OH-Gruppen ermittelt und von der nach der Hydrolyse gefundenen Gesamtmenge abgezogen werden. In die linearen Polyphosphat-Anionen kann As unbeschränkt und Si beschränkt an Stelle von P eintreten.

*W. WIEKER*, Berlin-Adlershof: *Hydrolyse von Polyphosphaten.*

Je nach  $\text{pH}$ -Wert der Lösung entstehen in wäßriger Lösung bei 60 °C verschiedenartige Hydrolysenprodukte. Während in eigensaurer Lösung Mono-, Di-, Tri-, Trimeta- und Tetrametaphosphat im Hydrolysat vorliegen, werden bei einem  $\text{pH}$  von 7–8 ausschließlich Mono- und Trimetaphosphat-Anionen im molaren Verhältnis 1:1 gebildet, was die Annahme einer gefalteten Struktur<sup>1)</sup> der Polyphosphatkettanionen in wäßriger Lösung zu stützen schien. Jedoch läßt sich die alleinige Bildung von Mono- und Trimetaphosphat im  $\text{pH}$ -Bereich von 7–8 bereits dadurch erklären, daß die Hydrolysengeschwindigkeitskonstanten von hochmolekularem Polyphosphat und Trimetaphosphat in diesem  $\text{pH}$ -Bereich gleich sind, während Di- und Triphosphat-Anionen wegen ihrer erheblich geringeren Beständigkeit im Verlauf der Hydrolyse praktisch unbewachtbar bleiben. Dagegen wird etwa ab  $\text{pH} = 4,5$  die Hydrolysengeschwindigkeit des Tri- und Diphosphates kleiner als die des hochmolekularen Polyphosphates und Trimetaphosphates, was zur Folge hat, daß nun als Hauptprodukte der Hydrolyse Mono-, Di- und Triphosphat auftreten.

*J. MEISSNER*, Borstel: *Über die papierchromatographische Trennung radioaktiv markierter kondensierter Phosphate.*

Die beim Erhitzen aus radioaktiv markierten sauren Phosphaten entstehenden kondensierten Phosphate lassen sich papierchromatographisch trennen. Die  $^{32}\text{P}$ -Aktivitäten, längs der Streifen mit dem Zählrohr ausgemessen, ergeben Maxima, die sich eindeutig den verschiedenen Kondensationsstufen zuordnen lassen. Durch absolute Eichung läßt sich bei bekannter spezifischer Aktivität des Ausgangsmaterials der P-Gehalt und damit die Menge der einzelnen kondensierten Phosphate ermitteln. Mengen bis zu 0,01  $\mu$  P herab konnten bestimmt werden. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit durch Erhöhung der spezifischen Aktivität ließ sich nicht erreichen, da bei kleinen Ausgangsmengen an sauren Phosphaten (unter 1 mg P) Abweichungen vom üblichen Kondensationsverlauf auftreten.

*K. LOHMANN*, Berlin-Buch: *Vorkommen von Polyphosphaten in Zellen und Geweben.*

Vortr. ging besonders auf die Bedeutung des Adenylsäure-Systems ein. Eine bisher ungeklärte Rolle spielen die kondensierten Phosphate in Hefen, Schimmelpilzen, Algen, manchen Bakterien und niederen Tieren, z. B. Wachsmotten. Nach enzymchemischen Untersuchungen handelt es sich hierbei um Polyphosphate, deren niedermolekulare Glieder von Ebel<sup>6)</sup> papierchromatographisch sowohl untereinander als auch von der Gruppe der hochmolekularen Polyphosphate getrennt worden sind.

Bei Phosphat-Verarmung der Hefe durch Züchtung in Phosphat-freier Nährlösung und Wiederanreicherung durch Züchtung in Phosphat-reicher Lösung zeigte sich, daß bei der Verarmung die niederpolymeren Phosphate schneller abnehmen als die höherpolymeren und schließlich ganz verschwinden, während die höherpolymeren nie völlig entfernt werden können. Bei der Wiederanreicherung treten zuerst die höherpolymeren – und erst später die niederpolymeren Phosphate auf.

*H. MATTHEIMER*, Berlin-Dahlem: *Trennung der Poly- und Metaphosphatasen der Bierhefe.*

Durch selektive Inaktivierung, Adsorption an Tonerde oder Bentonit, Säure- und Ammoniumfällung sowie papierelektrophoretische Trennung ließen sich im Bierhefemazerationssaft feststellen: 1.) Pyrophosphatase, 2.) Tripolyphosphatase, 3.) ein Ferment, das hochkondensierte Polyphosphate (z. B. Grahamsches Salz) spaltet, 4.) Trimetaphosphatase, 5.) Tetrametaphosphatase. Ob eine spezifische Tetrapolyphosphatase existiert, muß zunächst noch offen bleiben.

An Hand papierchromatographischer Untersuchungen wurde der Verlauf des enzymatischen Abbaues der verschiedenen kondensierten Phosphate beschrieben. Vortr. schlug vor, die Phosphatasen, die spezifisch nur die niedermolekularen Polyphosphate (bis Kondensationsgrad etwa  $n = 9$ ) spalten, als „Oligophosphatasen“ zusammenzufassen und der eigentlichen „Polyphosphatasen“ und den beiden „Metaphosphatasen“ gegenüberzustellen.

*J. MEISSNER*, Borstel: *Über die unmittelbare Aufnahme von Polyphosphaten durch das Mycobacterium tuberculosis.*

Die direkte Aufnahme von radioaktiv markierten Polyphosphaten wurde an Kulturen von *Mycobakterien* (Stamm H 37 und BCG) in synthetischen Nährlösungen beobachtet. Zwischen Phosphat-Gehalt und Polyphosphat-Aufnahme der Bakterien und ihrer Granulationshäufigkeit besteht ein Zusammenhang. Granulierende Kulturen nahmen die markierten Polyphosphate sogar bevorzugt gegenüber Orthophosphat auf. Diese Bevorzugung ist bereits bei gerade erst beginnender Granulation nachweisbar. Daß bei längeren Bebrütungszeiten trotz weiter ansteigender Granulationshäufigkeit keine bevorzugte Polyphosphat-Aufnahme mehr zu erkennen ist, spricht für eine Stoffwechselaktivität der Bakteriengranula. Papierchromatographische Untersuchungen deuten darauf hin, daß relativ hochmolekulare Polyphosphate unmittelbar resorbiert werden können.

*B. BLASER*, Düsseldorf: *Säuren des Phosphors mit 2 Phosphor-Atomen in der Moleköl.*

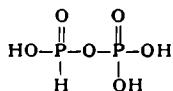
Nach einer Arbeit gemeinsam mit K. H. Worms existiert außer den bisher bekannten<sup>7)</sup> vier Säuren dieser Gruppe eine fünfte, die als gemischtes Anhydrid der phosphorigen Säure und der Ortho-

<sup>5)</sup> Vgl. E. Thilo u. I. Huldschinsky, Z. anorg. allgem. Chem. 260, 325 [1948].

<sup>6)</sup> Diese Ztschr. 66, 713 [1954].

<sup>7)</sup> B. Blaser, Chem. Ber. 86, 563 [1953].

phosphorsäure aufzufassen und mit dem Namen „Iso-  
unterphosphorsäure“ zu bezeichnen ist. Sie gehört auf Grund ihrer Konstitution



zur Reihe der P—O—P-Verbindungen und nimmt den Platz zwischen der zweibasigen pyrophosphorigen- und der vierbasigen Pyrophosphorsäure ein. Sie steht auch in ihren chemischen Eigenschaften (Löslichkeit der Erdalkali- und Silbersalze, Geschwindigkeit der hydrolytischen Aufspaltung durch Säuren und Alkalien usw.) zwischen diesen Säuren. Von den Salzen wurde das Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{HP}_2\text{O}_6$  als 8- und 4-Hydrat isoliert.

Von den mitgeteilten Bildungsmöglichkeiten ist besonders die Reaktion von pyrophosphoriger Säure mit Orthophosphorsäure in neutraler — bzw. schwach alkalischer Lösung interessant, die in konzentrierten Lösungen quantitativ verläuft. Diese Reaktion, die eine Umanhydrisierung darstellt, wurde auch in anderen Systemen beobachtet. So läßt sich beim Einwirken von Pyrophosphit auf Subphosphat in wäßriger Lösung und anschließende Oxydation mit Brom im Reaktionsprodukt Tripolyphosphat nachweisen.

D. HEINZ, Berlin: *Verlauf der Hydrolyse der Phosphor(III)-halogenide.*

Bei der papierchromatographischen Untersuchung der  $\text{PCl}_3$ -Hydrolyse ergab sich, daß der von Blaser<sup>8)</sup> gefundene große Unterschied zwischen der mit Jod titrierbaren und der wahren Menge des positiv dreiwertigen Phosphors in Bioarbonat-alkalischen Hydrolysaten durch bei der Hydrolyse entstehenden Pyrophosphit verursacht wird. Außerdem enthalten die  $\text{PCl}_3$ -Hydrolysate die Salze der phosphorigen- und diphosphorigen Säure, sowie der Unterphosphorsäure, Orthophosphorsäure und geringe Mengen des Salzes der „Iso-  
unterphosphorsäure“ (s. o.). Die letztgenannte Säure wurde auch auf einem anderen Wege in präparativem Maßstab dargestellt. Ein Salz der lange gesuchten  $\alpha$ -phosphorigen Säure [ $(\text{HO})_3\text{P}$ ] wurde nicht gefunden. Für die Pyrophosphit-Bildung ergab sich bei konstantem Lösungsmittelanteil eine Abhängigkeit von der Menge des hydrolysierten  $\text{PCl}_3$  und vom zugesetzten Phosphit. Die Bildung des Diphosphits steigt linear mit der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration. Bei der Hydrolyse von  $\text{PCl}_3$  in 15 n NaOH und von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PJ}_3$  in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsteht neben den erwähnten, eine neue Verbindung, die auf Grund ihres Verhaltens bei der Papierchromatographie als höhermolekular anzusehen ist und wahrscheinlich P—P—O—P-Bindungen enthält.

<sup>8)</sup> B. Blaser, ebenda 68, 1670 [1935].

[VB 688]

## Verein der Textilchemiker und Coloristen

5.—7. Mai 1955 in Baden-Baden

Der Präsident des Vereins, Herr Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, Baden-Baden, konnte auf der diesjährigen Hauptversammlung rund 900 Teilnehmer, darunter 140 aus dem Ausland, begrüßen.

A. PARISOT, Paris: *Über die zwischenmolekularen Anziehungskräfte in Polyamid-Fasern.*

Es wird eine neue Nomenklatur für Polymere aus Polykondensaten vorgeschlagen. Es soll nicht mehr die Zahl sämtlicher Kohlenstoffatome, sondern nur die Zahl der Methylen-Gruppen, die sich zwischen den funktionellen Gruppen befinden, angegeben werden. Nylon 6-6 würde danach das Polyamid 6-4 sein, Perlon L das Polyamid 5. Der Einfluß der Art der funktionellen Gruppen, ihrer Zahl und der Art ihrer Verteilung längs der makromolekularen Kette auf die zwischenmolekularen Kräfte wurde folgendermaßen untersucht: Man mißt die Schmelzpunkte von Derivaten von zwei verschiedenen Serien: Monoamide, welche am Stickstoff substituiert sind mit der Formel  $\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'$ , wobei die Summe der Kohlenstoffatome der Reste R und R' konstant ist. Ferner Methylenbisamide der Formel  $\text{R}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCOR}$ , bei denen die Zahl der Kohlenstoffatome des Restes R zwischen 1 und 17 variiert. Diese Untersuchung erlaubt die zahlenmäßige Festlegung der besonderen Fähigkeit der Amid-Gruppe, ihre Starrheit quer zu den Kohlenwasserstoffketten, welche an ihr haften, zu übertragen. Ferner kann man den Einfluß der Wasserstoff-Brücken und der Dispersionskräfte auf den Schmelzpunkt erfassen.

Auf der Basis der Ergebnisse an der beschriebenen Modellserie zeigt der Vortr., daß die von der Amidbindung ausgehende Starrheit verschieden ist, je nachdem ob das Polyamid geradzahlig-geradzahlig, geradzahlig-ungeradzahlig, ungeradzahlig-ungeradzahlig aufgebaut ist. Die Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Methylen-Gruppen wirkt auf die Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den Amid-Gruppen und auf die Intensität der van der Waalschen Kräfte. Mit diesen Ableitungen kann man die Variationen in den Schmelzpunkten der verschiedenen Typen von Polyamiden erklären.

Schließlich kann man erklären, warum der Schmelzpunkt von Polyamiden  $n-n'$  (wo  $n$  etwa gleich groß ist wie  $n'$ ) abweichen kann von demjenigen, bei dem  $n$  sehr verschieden von  $n'$  ist, obwohl die Summe von  $n + n'$  konstant ist. Als Beispiel werden die Polyamide 6-4 und 4-6 und die Polyamide 2-8 und 8-2 miteinander verglichen.

WERNER LINKE, Frankfurt/M.-Höchst: *Organische Phosphor-Verbindungen für die Textilausrüstung.*

Produkte der allgemeinen Formel

$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ | \\ \text{O}=\text{P} \\ | \\ \text{O}-\text{R} \\ | \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$  stellen bei geeigneter Wahl der Reste R (höhere Fettalkohole, oxäthylierte Reste usw.) eine außerdurchschnittliche Mannigfaltigkeit textiltechnisch interessanter Produkte dar. Gegenüber entspr. Sulfosäureestern bestehen erhebliche Unterschiede. Veresterung mit Schwefelsäure macht einen Fettalkohol von  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$  völlig wasserlöslich, während durch Veresterung mit Phosphorsäure keine wasserlöslichen Produkte erhalten werden. Die Phosphorsäureester besitzen durchweg ein geringeres Schaumvermögen als die entspr.

Schwefelsäureester. Gegenüber Säuren sind die Phosphorsäureester im allgemeinen beständiger als die Schwefelsäure-Verbindungen.

Spezielle Produkte besitzen als glättende und weichmachende Mittel in der Wollveredlung Interesse. Besonders ausgeprägt ist ihr Emulgiervermögen für Fettsäuren. Statische Aufladung der Wolle und anderer Fasern wird unterdrückt. Das außerordentliche Emulgiervermögen zusammen mit besonderer physiologischer Verträglichkeit macht Phosphorsäureester in der Kosmetik als Salbengrundlage interessant.

HORST REUMUTH, Mannheim: *Oberflächenprüfverfahren für Textilien.*

Das sog. ROX-Verfahren (Abdruck von Einzelfasern) wurde erweitert zu einem Prüfverfahren für Gewebe: ROX-UG. Als Abdruckmasse dient der Film eines neutralen Polymerisates nach dem Verdunsten des Lösungsmittels (z. B. Ausstriche von einfachen Klebstoffen). Derart ist man bei der Beobachtung vom störenden Glanz des Gewebes unabhängig. Fremdkörper, auch bakterieller Art, befinden sich frei zur Beobachtung auf dem Negativabdruck.

OTTO DE RIZ, Rudolstadt/Thüringen: *Mikroskopische Strukturuntersuchungen bei Perlon.*

Mit Hilfe von Chlorzinkjod-Lösung sind charakteristische Quellungsreaktionen an Perlonfasern möglich, wenn die Quellung bei 80 °C unterbrochen wird. Nicht verstreckte oder bis ca. 1:2,5 verstreckte Perlonfasern behalten ihre glatte Mantelschicht. Höher verstreckte Fäden zeigen eine charakteristische Fältelung der Mantelschicht bei der Quellung. Die Mantelschicht der über 1:2,5 verstreckten Fasern quillt stärker als der Kern, infolgedessen bildet sich in dem Faserquerschnitt eine Vertiefung, weil die Kernmasse in der Quellung zurückbleibt. Umgekehrt quillt bei der weniger verstreckten Faser die Kernsubstanz stärker als der Mantel, es bildet sich daher eine Ausstülpung. Die Dicke der Mantelschicht nimmt mit der Verstreckung in nicht linearer Abhängigkeit zu. Bei Verstreckung ca. 1:2,5 liegt ein Wendepunkt im Verhältnis Mantelzone zu Verstreckungsgrad. Es wurde vermutet, daß bei dem charakteristischen Verstreckungsverhältnis 1:2,5 eine Umwandlung der Kristalle aus dem hexagonalen in das monokline System stattfindet.

W. LUCK, Ludwigshafen/Rh.: *Diffusionsmessungen an Perlonfasern.*

Mit einer näher beschriebenen Apparatur konnte erstmalig der Diffusionsvorgang an verstreckten, starktitrigen Perlonfäden quantitativ photometrisch und mit monochromatischem Licht verfolgt werden. Bestimmte Farbstoffe zeigen visuell und photometrisch im Faserquerschnitt scharf begrenzte Eindringzonen, andere Farbstoffe dagegen zeigen diffuse Eindringzonen. Aus den integrierten Fickschen Diffusionsgesetzen ergibt sich zunächst für alle Farbstoffe eine diffuse Eindringzone, die visuelle scharfe Begrenzung folgt aus der exponentiellen Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von der Farbstoffkonzentration. Die visuell beobachteten Eindringzonen hängen nicht nur vom Diffusionskoeffizienten ab, sondern auch von dem Extinktionskoeffizienten, damit