

Bereich bis 1% Wassergehalt für Methanol bis Amylalkohol eine DV-Abhängigkeit, die schematisch aus Bild 10 hervorgeht. Die Absolutwerte können in ziemlich weiten Grenzen durch die Herkunft der Proben beeinflusst werden.

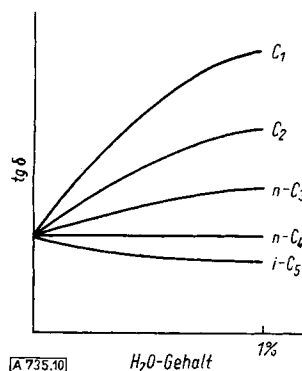


Bild 10
Gang des tg δ bei der Wasseraufnahme von niederen aliphatischen Alkoholen, auf gleichen Ausgangsverlust bezogen

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß DV-Messungen besonders für die Arbeitstechnik der Hochfrequenztrocknung bedeutsam sind. Die Leistungsaufnahme N einer Probe folgt bei der Kreisfrequenz ω und der an die Meßstrecke von der Kapazität C angelegten Spannung U zu

$$N = \omega \cdot U^2 \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (\text{Watt} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (5)$$

Zusammenfassung

In Flüssigkeiten sind Wasserbestimmungen durch DK-Messung nach Aufnahme einer empirischen Eichkurve oder nach einem absoluten Titrationsverfahren möglich.

Eine Direktanzeige oder Registrierung des Wassergehaltes durch Gitterstrommessung setzt annähernd konstante Dämpfung im interessierenden Bereich voraus.

Kleine Wassergehalte in dimeren niederen Fettsäuren können durch die Ermittlung des Temperatur-Koeffizienten der DK erfaßt werden. Für die auf Festkörper übertragene Exluan-Methode gelten die Verhältnisse flüssiger Phasen. Geeignete Zusätze zum benutzten Dioxan bewirken eine starke Erhöhung des Wasser-Bindungsvermögens. Die DK von Emulsionen hängt neben dem Wassergehalt noch vom Verteilungsgrad des Wassers ab. Auftretende Leitfähigkeitsstörungen bei Wasser-in-Öl-Emulsionen im allgemeinen nicht.

Wasserbestimmungen in Pulvern und Festkörpern lassen häufig Leitfähigkeitseinflüsse auf den Gang der DK mit dem Wassergehalt, sowie zwischenmolekulare Wechselwirkungen erkennen. Stärkere Leitfähigkeitsstörungen bei plattenförmigem Material ist durch eine modifizierte Meßtechnik zu begegnen. Weiter muß bei organischen Hochpolymeren ein evtl. Einfluß der Molgröße auf die DK berücksichtigt werden.

Es kann zur Wasserbestimmung erforderlich werden, auf Leitfähigkeitsmessungen mit Hochfrequenz zurückzugreifen. Dabei lassen sich dem Exluan-Verfahren entsprechende Extraktionsmethoden anwenden. Auch die Aussagen von Messungen des dielektrischen Verlustes lassen sich zur Wasserbestimmung heranziehen.

Eingegangen am 7. Mai 1956 [A 735]

Zuschriften

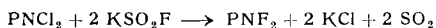
Über Phosphornitrilfluoride

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. J. LANGER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Während die interessante Stoffklasse der Phosphornitrilchloride $(\text{PNCl}_2)_x$ schon sehr lange bekannt ist¹⁾, sind Phosphornitrilfluoride bisher noch nicht dargestellt worden. Dies liegt wohl daran, daß sich einerseits die Darstellungsweise der Chlor-Verbindungen nicht auf die Fluor-Verbindungen übertragen ließ und andererseits bis jetzt kein Reagens gefunden werden konnte, mit welchem sich die Chloride vollständig in die Fluoride umwandeln lassen. (Während sich die Phosphornitrilchloride in guter Ausbeute aus PCl_5 und NH_4Cl gewinnen lassen, ergibt PCl_5 mit NH_4F Ammoniumhexafluorophosphat, NH_4PF_6 ²⁾). Mit flüssigem Fluorwasserstoff reagiert PNCl_2 ebenfalls zu NH_4PF_6 ³⁾, mit PbF_2 ließen sich aus PNCl_2 nur Chlorofluoride bzw. eine Verbindung $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten^{4, 5)}).

In sehr glatter Reaktion konnte nunmehr durch Umsetzen von festem, gepulvertem trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid mit Kaliumfluorsulfinat^{6, 7)} bei 120–125 °C trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid erhalten werden:



(Der Polymerisationsgrad ändert sich bei der Umsetzung nicht).

Trimeres und tetrameres Phosphornitrilfluorid sind bei Raumtemperatur feste, leicht flüchtige, farblose und gut kristallisierende Stoffe. Die Tripelpunkte sind 27,1 und 30,4 °C, die Kochpunkte 51,8 und 89,7 °C bei 760 mm Hg. (Die Tripelpunktdrucke sind 293 bzw. 67,7 mm Hg.). In Benzol-Lösung geben die beiden Stoffe eine Gefrierpunktserniedrigung, welche ihrer Molekulargröße entspricht. Auch durch Dampfdichtebestimmungen im Temperaturgebiet 50 bis 150 °C konnte die Molekulargröße bestätigt werden. Bis 300 °C sind die beiden Verbindungen ther-

misch beständig. Durch 15stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 350 °C ließ sich das Trimere zu farblosem Phosphornitrilfluorid-Gummi polymerisieren. $(\text{PNF}_2)_3$ kristallisiert monoklin-prismatisch, $(\text{PNF}_2)_4$ triklin-pinakoidal. Das trimere Fluorid ist wesentlich hydrolysebeständiger als das Tetramere (ebenso wie das trimere Chlorid gegen Wasser beständiger ist als das tetramere Chlorid). Im Falle des Tetrameren ließ sich das Primärprodukt der Hydrolyse, die von Stokes⁸⁾ erstmals beschriebene Säure $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ leicht isolieren.

Eingegangen am 26. Juni 1956 [Z 354]

Neue Silicium-organische Verbindungen: Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureester

Von Prof. Dr. L. BIRKOFER und Dipl.-Chem. A. RITTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

1937 konnten J. H. Schulman und E. K. Rideal¹⁾ zeigen, daß Kieselsäure mit Proteinen zu reagieren vermag. Sie injizierten Kieselsäure unter eine monomolekulare Schicht von Gliadin bei pH 6,2, wobei die Kieselsäure an das Protein adsorbiert wurde. Nach 12 h war ein Film entstanden, der von Na-Oleat nicht mehr durchdrungen bzw. dispergiert werden konnte. Weitere Untersuchungen von P. F. Holt und J. E. L. Bowcott²⁾ ergaben, daß im wesentlichen die Amino-Gruppen der Proteine mit der Kieselsäure reagieren. Aus diesen Befunden wurde geschlossen, daß im Silico-befallenen Organismus ähnliche Umsetzungen stattfinden.

Diese Beobachtungen regten uns zur Synthese von Silicoaminosäuren und Silazan-carbonsäureestern an. Als Silicoaminosäuren bezeichnen wir Aminosäuren bei denen Silicium ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist. Im Gegensatz hierzu enthalten die Silazan-carbonsäureester auch Si-N-Bindungen.

Die Synthese der Silicoaminosäuren gelang durch Kupplung von Alkylhalogensilanen, deren Si-Atom durch Kohlenstoff völlig abgeschirmt ist, mit Na-Acetaminomalonestern, anschließende Verseifung und Decarboxylierung. So wurde Silico-neopentyl- α -aminooessigsäure (I) (Fp 240 °C; Zers.) aus Silico-neopentyl-

¹⁾ Vgl. L. F. Audrieth, R. Steinmann u. A. D. F. Toy, Chem. Reviews 32, 109 [1943].

²⁾ W. Lange u. G. v. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1255 [1932].

³⁾ A. G. Sharpe: Fluorine Chemistry (Herausg. v. J. H. Simons), New York 1954, Band 2, S. 18.

⁴⁾ O. Schmitz-Dumont u. H. Kulkens, Z. anorg. allg. Chem. 238, 189 [1938].

⁵⁾ O. Schmitz-Dumont u. A. Braschos, ebenda 243, 113 [1939].

⁶⁾ F. Seel, H. Jonas u. L. Riehl, diese Ztschr. 67, 32 [1955].

⁷⁾ F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 [1955].

⁸⁾ H. N. Stokes, Amer. chem. J. 18, 781 [1896].

⁹⁾ Proc. Roy. Soc. B, 122, 46 [1937].

¹⁰⁾ Biochemic. J. 57, 471 [1954].