

Phosphatide (Phosphatid-Effekt) ist zwar nicht mit der Eiweiß-Synthese, aber mit ihrer Ausschüttung in Form von Enzymen wie Amylase, Lipase und Ribonuclease bis etwa um das 10fache vermehrt. Dieser Effekt wird durch Acetylcholin und Pancreozym, nicht durch Sekretin ausgelöst. Es handelt sich um einen Phosphat-Turnover aus präformierten Phosphatiden, nicht um eine Phospholipid-Synthese, weil der Einbau von Glycerin-1-¹⁴C nicht vermehrt wird. Wenn bei Taubenpankreas Äthanolamin-2-¹⁴C verwendet wird, zeigt sich, daß der aktive Transport der Eiweißkörper und hochmolekularer Polypeptide aus der Zelle mit einem Phosphat-Austausch zwischen Glycerophosphat und Äthanolamin-phosphat verknüpft ist. Bei dem Austritt von niedrigmolekularen Körpern wie Adrenalin (nach Einwirkung von Acetylcholin auf Schnitte) tritt dieser Effekt nicht auf. Auch Schnitte von bestimmten Teilen der Hirnrinde zeigen den Phospholipid-Effekt, wenn man mit Acetylcholin eine Eiweißausschüttung stimuliert.

Strahlenschutzprobleme

Wenn junge Mäuse 8 Wochen lang mit Röntgenstrahlen von 525 r bestrahlt werden, erreichen sie nach *H. J. Curtis* (Upton) ein Alter von 12 Monaten, die Kontrollen 18 Monate. Die bestrahlten Mäuse sind untergewichtig und gegen Toxine u. a. Schädigungen empfindlicher. — Nach *Z. M. Baeg* und *F. Fischer* (Liège) bieten bestrahlten Tieren SH-Verbindungen einen gewissen Schutz. — Nach Bestrahlung von Tieren werden schon nach 3 h Taurin und Harnstoff vermehrt ausgeschieden; Taurin bleibt 5 h, Harnstoff länger erhöht. Diese Störungen variieren mit Dosis und Bestrahlungsart (*C. Entenman* und Mitarb.). — Nach *W. Fleischmann* (Memphis, Tenn.) kann man mit Testosteronpro-

pionat die Erscheinungen an den beschädigten akzessorischen Sexualorganen der männlichen bestrahlten Ratte beheben. Histologisch wird nicht die Ribonucleinsäure-Synthese, sondern die Ausbildung des Chromosomen-Apparates gehemmt. — *S. C. Wang*, *H. I. Chinn* und *A. A. Renzi* (New York) führen das Erbrechen nach Bewegungskrankheit und Strahlenkrankheit auf Schädigungen zurück, die zentral im Gehirn und peripher in den Eingeweide-nerven liegen.

Gehirnstoffwechsel

W. Thorn, *H. Pfeiderer*, *J. Heimann*, *H. Scholl* und *B. Mülder* (Köln und Frankfurt/M.) untersuchten bei normaler und herabgesetzter Körpertemperatur den Gehirn- und Leberstoffwechsel von Kaninchen bei Atmung von Stickstoff (Anoxie) und bei Kreislaufunterbrechung (Ischämie). Gleichzeitig mit den physiologischen Registrierungen (Elektrokardiogramm, Elektrenkephalogramm, Blutdruck und Körpertemperatur) wurden die Veränderungen folgender Metaboliten und Enzyme biochemisch-enzymatisch bestimmt: Milchsäure, Citronensäure, PO_4^{3-} , Phosphokreatin, 7-min-Phosphat, Adenosin-di- und -triphosphat, Fructose-diphosphat, Dihydroxyacetophosphat, Glycerin-aldehydphosphat, Brenztraubensäure, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und α -Ketoglutarinsäure. Über Analyse und Verhalten des „wahren Ammoniaks“ in Mengen von etwa 0,5 γ wurde gesondert berichtet. Ammoniak vermehrt sich im Gehirn bei der Nervenreizung und -tätigkeit ebenso eindrucksvoll wie freies Phosphat usw., während der Gehalt von Adenosin-triphosphat und energieliefernden Metaboliten absinkt.

V. Klingmüller [VB 869]

Chemische Gesellschaft in der DDR

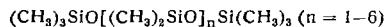
Hauptjahrestagung, 16.—19. Oktober 1956 in Leipzig

Aus den Vorträgen:

H. KRIEGSMANN, Dresden: *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Organo-Silicium-Verbindungen*.

An neu vermessenen Ramanspektren von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSSi}(\text{CH}_3)_3$ wurden im Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und der anderen Molekülen mit Si—X—Si-Brücke Zuordnungen der einzelnen Schwingungsformen zu den Frequenzen ausgeführt. Insbes. wurde die starke Ramanfrequenz bei ca. 520 cm^{-1} (570 cm^{-1} im NH-, 437 cm^{-1} im S-Derivat) der symmetrischen Si—O—Si-Valenzschwingung zugeordnet. Weitere eindeutige Zuordnungen lassen sich für die Si—C-Valenz- und die CH_3 -Pendel (*rocking*)-schwingungen finden, so daß außer den Deformationsfrequenzen der Kette im Gebiet bis 400 cm^{-1} jetzt alle Frequenzen zugeordnet werden können. In gleicher Weise lassen sich aus den Spektren des erstmalig aufgenommenen $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ und einiger weiterer Moleküle vom Typ $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ die Frequenzen der Dimethylsilyl-Gruppe zuordnen. Hierdurch wird es möglich, die Spektren der ringförmigen Körper $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_n$ näher zu analysieren. Auch hier treten im um 500 cm^{-1} starke Ramanlinien auf, die der symm. Si—O—Si- bzw. Si—NH—Si-Valenzschwingung zuzuordnen sind.

Bei der Untersuchung der kettenförmigen Methylsiloxane



treten mit einer Ausnahme nur die Si—C-Valenz- und CH_3 -Schwingungen auf, die bereits in den Grundkörpern $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiX}_2$ gefunden wurden. Dies ist auf geringe Kopplung über die Si- und O-Atome zurückzuführen. Es können Leitlinien für beide Grundgruppierungen angegeben werden. Mit wachsender Kettenlänge verbreitert sich die starke für die antisymmetrische SiOSi -Valenzschwingung charakteristische IR-Bande bei ca. 1050 cm^{-1} , die symm. Si—O—Si-Valenzschwingung geht dabei geringfügig nach tieferen Werten, bleibt aber weiterhin im Ramanspektrum sehr intensiv. Durch Kettenkopplung treten ebenso wie bei den Ringen zwischen 500 und 720 cm^{-1} weitere Frequenzen auf, besonders intensiv eine Ramanlinie bei ca. 710 cm^{-1} . Geht man zu den Spektren einiger technischer Methylsilikone über (Molgew. ca. 2000, 13 000, 30 000 und 70 000), so verbreitert sich die IR-Bande bei 1050 cm^{-1} weiter, während die symmetrische SiOSi -Valenzschwingungsfrequenz bei ca. 500 cm^{-1} jetzt aber konstant bleibt. An weiteren Frequenzen treten nur solche auf, die für die $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppierung verantwortlich sind und die bereits erwähnte Kopplungsfrequenz bei ca. 710 cm^{-1} . Die $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Endgruppen können also auf diesem Wege nicht bestimmt werden.

Beim Vergleich von Spektren ketten- und ringförmiger Substanzen mit gleicher Si-Zahl sieht man, daß bei kleinen Molekülen beträchtliche Unterschiede bestehen, während bereits bei 5 Si-Atomen in der Moleköl die Spektren sehr ähnlich werden.

L. SCHMACK, Karlsruhe: *Über makromolekulare Organoheteroanhydride von Bor, Phosphor, Silicium und Zinn*.

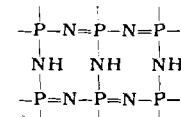
Äthoxy- und Acetoxy-Verbindungen der Elemente Bor, Phosphor, Silicium und Zinn kondensieren unter Abspaltung von Äthylacetat zu makromolekularen Stoffen.

Bortriacetat reagiert leicht mit Phosphorsäure-triäthylester, Äthyl- und Phenyl-phosphorsäure-diäthylester unter Bildung stark hygroskopischer, unlöslicher Stoffe. Durch Umsetzung eines Gemisches der Ester der Mono- und Diphenyl-phosphorsäure mit Bortriacetat erhält man ein Produkt, das im Gegensatz zu den vorhergehenden in einigen organischen Lösungsmitteln löslich ist und bei 200°C erwärmt.

Zinndiacetat liefert mit Dimethyl-diäthoxysilan neben Silikonen ein flüssiges, Äther-lösliches und ein festes, unlösliches Zinnsilikon. Diisobutyl-zinndiacetat reagiert mit Dimethyl-diäthoxysilan zu einem wachsartigen, Äther-, Benzol- und Campher-löslichen und zu einem festen, unlöslichen Körper. Alle Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel, ohne Katalysatoren und unter Feuchtigkeitsausschluß zwischen 110° und 150°C ausgeführt.

E. STEGER, Dresden: *Die Konstitution des Phosphams als eines anorganischen Hochpolymeren*.

Die Konstitution des unlöslichen, unschmelzbaren, amorphen $(\text{PN}_2\text{H})_\infty$ kann durch IR-Spektroskopie im festen Zustand mittels der KBr-Preßtechnik aufgeklärt werden. Der Vergleich mit $(\text{PNCl}_2)_\infty$ und einem daraus durch hydrolytische HCl-Abspaltung erhaltenen Präparat (Metaphosphimäsure) zeigt, daß im Phospham eine Verknüpfung der P-Atome durch $\text{P}=\text{N}=\text{P}$ - und durch $\text{P}=\text{NH}=\text{P}$ -Brücken vorliegt:



Mit dem ersten hat das Phospham eine Bande bei 1300 cm^{-1} ($\text{PN-1}^{1/2}$ -fach-Bindung), mit dem letzteren eine bei 950 cm^{-1} (PN-1fachbindung) gemeinsam. Auch die übrigen Frequenzen des Phosphams (im CsBr -Bereich) sind teils denen des hochpolymeren Phosphor-nitrilchlorids, teils mit denen des Metaphosphimats gleich.

B. PHILIPP, Teltow: *Neuere Untersuchungen zur Kinetik der Xanthogenat-Reaktion der Cellulose*.

Im Rahmen kinetischer Arbeiten zur Faserxanthogenierung wurde u. a. der Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Alkalicellulose auf den Reaktionsverlauf untersucht. Ein normaler Fichtensulfatzellstoff wurde mit CS_2 -Überschuß sulfidiert, das Xanthat ohne vorherige Auflösung zur Viscose durch CS_2 -und

H_2S -Bestimmung nach Säurezersetzung analysiert. Der kinetischen Auswertung der γ -Wert-Zeitkurve wurde das Schema einer Folgereaktion zugrundegelegt (Natroncellulose I \rightarrow Xanthogenat \rightarrow Cellulose II). In Abhängigkeit von der Tauthaugenkonzentration wurde ein gleichartiger Verlauf von chemisch gebundenem NaOH in der Alkalicellulose und maximalem γ -Wert beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Xanthogenat-Bildung stieg mit sinkender NaOH-Konzentration beim Unterschreiten der Mercerisationsgrenze zwischen 13 und 10 % stark an. Als Ursache wird eine wesentlich raschere Xanthogenierung der ungeordneten Bereiche im Vergleich zu den kristallinen Bezirken angenommen. Für diese Auffassung spricht auch der im Anschluß an Arbeiten von *Hess*, *Kiessig* und *Koblitz* untersuchte zeitliche Verlauf der röntgenographischen Gitteraufweitung, indem die stärkste Zunahme des Schichtabstandes nicht zu Reaktionsbeginn im Stadium der größten chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, sondern erst später auftrat.

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: *Neue Ergebnisse über Silicate mit Schichtstruktur.*

Zwischen der Kristallstruktur und der Kristallgestalt besteht bei den meisten Silicaten ein einfacher Zusammenhang. Dieser gilt bei den Schichtsilicaten nicht nur für die grobkristallinen, sondern auch für die feinkristallinen Mineralien Kaolinit, Illit bzw. Leverrierit, Montmorillonit bzw. Vermikulit sowie Attapulgit. Sehr zu deuten bleibt aber die nach *Bates* röhrenähnliche Kristallgestalt des Endellits bzw. Halloysits und ebenso des Chrysotils. In den Gittern dieser Tonmineralien ist meist die Folge der Silicat-Schichten fehlgeordnet. Bei Kaolinit läßt sich eine Fehlordnung um $b/3$ schon durch vorsichtiges Mahlen erreichen. Am stärksten ist die Fehlordnung im Zusammenhang mit dem innerkristallinen Quellvermögen bei Montmorillonit. Danach folgt Halloysit. Ein regelreiches Zwischenglied zwischen Montmorillonit und Glimmer liegt nach *Brindley* im Allevardit vor.

Es läßt sich zeigen, daß die austauschfähigen Kationen an den Basisflächen der Illite durch negative Ladungen gebunden sind, die durch diadochen Ersatz in der Silicat-Schicht hervorgerufen werden. Ähnliches gilt nach *Marshall* und *Noll* für den Montmorillonit. Art und Flächendichte der austauschfähigen Kationen sind hier verantwortlich für die Existenz und den Verlauf der innerkristallinen Quellung¹⁾. Darum lassen sich auch durch Eintausch von Kalium-Ionen Vermikulit in Illit verwandeln²⁾ und umgekehrt durch Eintausch von organischen langkettigen Ammonium-Ionen aus Muskovit und anderen Glimmern innerkristallinen quellfähiger Vermikulit oder Montmorillonit herstellen³⁾. Geeignete organische Amine geben dem Montmorillonit organophilen Charakter, was die Herstellung der technisch wertvollen Bentone nach *Jordan* und *Hauser* ermöglicht. Aus der röntgenographischen Untersuchung lassen sich Strukturbilder für die Anordnung der organischen Ammonium-Ionen und der Moleküle der organischen Quellungsflüssigkeiten zwischen den Silicat-Schichten ableiten⁴⁾.

Es ist noch unbewiesen, ob die Tonminerale auch am Rande der Silicat-Schichten austauschfähige Kationen besitzen. Sie könnten dort in einer Hydroxoaluminat-artigen Struktur an die Ränder der Oktaederschichten gebunden sein.

Die austauschfähigen Kationen und die in Wasser gelösten Elektrolyte wirken in gleicher Weise auf die Thixotropie und auf die innerkristalline Quellung sowie weiter auch auf das plastische Verhalten einer keramischen Masse und auf die Viscosität eines Gießschlickers. In der plastischen Masse ist an den Haftstellen zwischen den Teilchen mit einer quasikristallinen Anordnung zu rechnen. Dort herrscht ein Gleichtgewicht, in dem die anziehenden Kräfte zwischen den in die Wasserschichten eingebetteten austauschfähigen Kationen und den Teilchenoberflächen dem Hydrationsbestreben die Waage halten. Bei der Verflüssigung einer Masse zum Gießschlicker durch Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder NaF werden die austauschfähigen Ca-Ionen gefällt und Na-Ionen eingeschaut. Die Ausdehnung der diffusen Doppelschichten dieser Na-Ionen in verdünnten Alkalielektrolytlösungen ist dann die wahrscheinliche Ursache des Flüssigwerdens.

O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn: *Hochpolymere Koordinationsverbindungen.*

Wird aus Hexamminsalzen $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Co}$) NH_3 über die Zusammensetzung $\text{M}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3$ hinaus abgespalten, so entstehen hochpolymere Verbindungen und als Endprodukt $\{\text{MX}_3\}_n$ (I). Die Leichtigkeit der NH_3 -Abspaltung zu I geht mit der Protonenaffinität von X^- parallel. Entsprechend großen Protonenaffinitäten haben NH_2^- und RO^- ($\text{R} = \text{Alkyl}$). So ist

¹⁾ Vgl. *U. Hofmann*, diese Ztschr. 68, 53 [1956].

²⁾ *Armin Weiss, A. Scholz u. U. Hofmann*, Z. Naturforsch. 11b 429 [1956].

³⁾ *Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann*, ebenda 11b 435 [1956].

⁴⁾ *Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann*, ebenda 11b, 431 [1956].

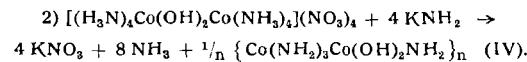
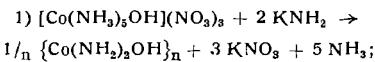
$[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{NH}_2)_3$ nicht existenzfähig und spaltet spontan NH_3 ab $\rightarrow 1 \{ \text{M}(\text{NH}_2)_3 \}_n + 6 \text{NH}_3$. $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{OR})_3$ kann dagegen unter bestimmten Bedingungen in flüssigem NH_3 als Reaktionsmedium erhalten werden:



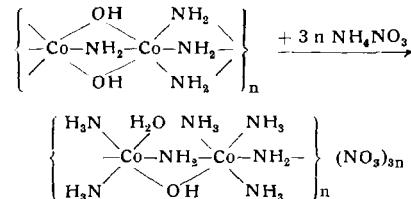
da RO^- bedeutend schwächer protophil als NH_2^- ist. Beim thermischen Abbau erfolgt NH_3 -Abspaltung und intramolekulare Ammonolyse, z. B.:



Es gelingt, 2 Typen von Amidoalkoholaten zu gewinnen: $\{\text{M}(\text{NH}_2)_2\text{OR}\}_n$ (II) und $\{\text{M}(\text{OR})_2\text{NH}_2\}_n$ (III). Beide sind hoch polymer (Verknüpfung der Metallatome durch NH_2^- - und OR^- -Brücken bei unveränderter Koordinationszahl 6). Die dem Typ II entsprechende Hydroxo-kobalt-Verbindung $\{\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{OH}\}_n$ kann in zwei isomeren Formen erhalten werden n (in flüss. NH_3):



Chemische Reaktionstypen: 1.) Aufspaltung von Brückenbindungen unter der Wirkung von NH_4^+ oder NH_2^- . 2.) Substitution an den NH_2 -Gruppen. Zu 1.): Reaktionen mit NH_4X führen zur Bildung hochpolymärer Kationen (basenähnliches Verhalten) sofern höchstens $\frac{2}{3}$ aller Brückenbindungen gesprengt werden, z. B.:

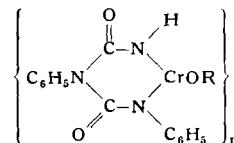


Sekundär tritt in diesem Falle Austausch der gebildeten H_2O -Moleküle durch NH_3 ein. Reaktionen mit KNH_2 geben hochpolymere Anionen (säureähnliches Verhalten), z. B.:



Nach der Anlagerung von KNH_2 unter Aufspaltung von Brücken (Amidosalzbildung) findet sekundär Abspaltung von ROK und NH_3 (Bildung von NH-Brücken) statt. Sowohl die Verbindungen I, II, III als auch deren Reaktionsprodukte mit NH_4X und KNH_2 sind in der Regel amorph. Der hochpolymere amorphe Charakter kann auch über mehrere Reaktionsstufen erhalten bleiben. Nur selten wird die Bildung kristallisierter Reaktionsprodukte beobachtet.

Substitution an den NH_2 -Gruppen ist z. B. mit Diphenylketen oder mit Phenylisocyanat möglich. Im ersten Fall bilden sich Diphenylacetyl-Verbindungen wie $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}(\text{Cr}(\text{OR})_3)_n$. Im zweiten können durch Reaktion mit 2 Mol Phenylisocyanat pro Metallatom und sekundäre Abspaltung von ROK Biuret-artige Verbindungen entstehen, z. B.:



G. V. SCHULZ, Mainz: *Die Kinetik der Polymerisation in konzentrierten Systemen.*

Bei Polymerisations- und Polykondensationsprodukten tritt bei forschreitendem Umsatz eine erhebliche Änderung des Mediums ein. Es wird die Frage erörtert, inwieweit hierdurch Geschwindigkeit und Mechanismus der Reaktion beeinflußt werden. Die Viscosität des Mediums hat keinen Einfluß, möglich ist jedoch ein Einfluß der Diffusion. Eine größerenordnungsmäßige Überlegung zeigt, daß bei Polykondensations die Diffusion ohne Einfluß ist, bei Polymerisationen nur der Kettenabbruch diffusionskontrolliert wird. Das Auftreten des *Trommsdorff*-Effektes (Gel-Effekt) kann hieraus quantitativ abgeleitet werden, wie am Polymethacrylat und Polystyrol gezeigt wurde. Die Veränderung des Mediums in chemischer Hinsicht hat wahrscheinlich nur geringen Einfluß auf die Konstanten. Bei eingehender Behandlung dieser Vorgänge ist noch der Einfluß der Kettenverzweigung und des Überganges in den Glaszustand zu berücksichtigen.

Die Mehrzahl der bisher untersuchten makromolekularen Stoffe enthält keine oder wenig relativ reaktionsfähige Gruppen (z. B. Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid); es sind nur wenige makromolekulare Stoffe bekannt, die reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylacetat oder Polyacrylester, die sich verseifen lassen, oder Cellulose, die verestert oder veräthert werden kann.

Die Erforschung makromolekularer Stoffe wendet sich in letzter Zeit solchen Typen zu, die reaktionsfähige Seitenketten enthalten. Nach eigenen Untersuchungen lassen sich aus Polyacrylsäure-estern in einfacher Weise Polyacrylsäure-hydrazide und Polyacryl-hydroxamsäuren herstellen. Beide polymeren Verbindungen sind wasserlöslich und zeigen hohe Reaktionsfähigkeit. Aus Polyacrylsäure-hydrazide erhält man mit Aldehyden und Ketonen die entspr. Polyacrylsäure-hydrazone. Verwendet man aromatische Aldehyde, die entweder phenolische Gruppen oder Amino-Gruppen enthalten, so kann man leicht polymere Azofarbstoffe gewinnen. Polyacrylsäure-hydroxamsäuren zeigen die erwartete Komplexbildung mit 3-wertigem Eisen. Beide polymeren Stoffe sind starke Reduktionsmittel.

Polyvinyl-sulfosäuren können durch Polymerisation des Natriumsalzes der monomeren Vinyl-sulfosäure leicht gewonnen werden; die freien Polyvinyl-sulfosäuren werden aus der wäßrigen Lösung ihrer Natriumsalze mit Hilfe von Basenaustauschern erhalten. Sie sind starke polyvalente Säuren, die Peptide und Proteine wesentlich schneller hydrolytisch spalten als Salzsäure oder Schwefelsäure entsprechender H^+ -Konzentration.

Aus Polyvinyl-sulfochlorid, das man durch Polymerisation von monomerem Vinyl-sulfochlorid gewinnen kann, erhält man durch Umsetzung mit aromatischen Aminen polymere Sulfonamide; bisher konnte keine bakterizide Wirkung solcher Stoffe beobachtet werden.

Besonders vielseitige Reaktionsmöglichkeiten bieten Polymethacroleine und Polyacroleine. Polymerisiert man Acrolein spontan oder mit Hilfe radikalischer Initiatoren, so erhält man Polymere, bei denen etwa 60–70 % der Aldehyd-Gruppen mit entspr. Reagentien umgesetzt werden können. Auf diesem Wege sind polymere Oxime, polymere Schiffsche Basen, polymere Hydrazone und Phenylhydrazone, polymere Acetale und Mercaptale und andere polymere Stoffe zugänglich. Aus diesen Versuchen ergibt sich auch die Konstitution der Polyacroleine.

Die Untersuchungen zeigen, daß eine Chemie der Makromoleküle mit reaktionsfähigen Seitenketten aufgebaut werden kann. Dabei werden makromolekulare Stoffe zugänglich, die durch Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation nicht erhalten werden können.

H. KREBS, Bonn: Hochmolekulare Elementstrukturen.

Hochpolymere anorganische Substanzen sind im Gegensatz zu den organischen häufig thermodynamisch stabil. In Schmelzen oberhalb 160 °C und besonders in Selen-Schmelzen stellen daher hoch- und niedermolekulare Ringe die bevorzugten Bauelemente dar. Ketten bilden sich nur im Ausmaß der thermischen Dissoziation der Ringe¹⁾. Die dagegen angeführten Argumente²⁾ sind nicht stichhaltig: 1.) Die Berechnungen von Powell und Eyring³⁾ sowie von Gee⁴⁾ gehen von der nicht bewiesenen Annahme eines Gleichgewichtes zwischen niedermolekularen Ringen (S_9) und hochpolymeren Ketten aus. 2.) Die Reaktionsfähigkeit radikalartiger Endatome bleibt nach allgemeiner chemischer Erfahrung auch bei Annahme einer Resonanzstabilisierung erhalten. 3.) Die Ringe entstehen nicht durch Vereinigung zweier Endatome einer Kette, sondern durch Reaktion eines Kettenendes mit einem Atom der eigenen Kette. 4.) Eine sterische Hinderung kann nicht eintreten, da jedes Endatom einer durch thermische Dissoziation entstandenen Kette mit jedem benachbart liegendem S-Atom reagieren kann.

Als thermodynamisch stabile Phasen sind die anorganischen Hochpolymeren meist kristallin. In den Gittern der Halbmetalle treten — wie auch in vielen Verbindungen derselben mit Elementen der rechten Hälfte des Periodensystems — Resonanzbindungen zwischen Elektronen in p-Zuständen auf, die mehr oder weniger metallische Eigenschaften zur Folge haben^{5, 6)}. Sind die mesomeren Formen miteinander nicht gleichberechtigt und ist so besonders bei den leichteren Elementen eine Bindungsrichtung bevorzugt vor der anderen, so entstehen niedersymmetrische hochpolymere Strukturen, deren verwickelter Gitteraufbau bisher

¹⁾ H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 265, 156 [1951]; 272, 288 [1953]; diese Ztschr. 65, 293 [1953].

²⁾ F. Fehér, diese Ztschr. 67, 338 [1955]; IUPAC Colloquium Münster, Verlag Chemie Weinheim 1955, S. 83 und 112.

³⁾ R. E. Powell u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 65, 648 [1943].

⁴⁾ G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 [1952].

⁵⁾ H. Krebs, Acta Crystallogr. 9, 95 [1956].

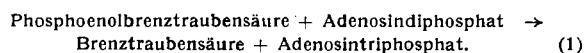
⁶⁾ H. Krebs, diese Ztschr. 68, 384 [1956].

häufig nicht recht deutbar war. Beispiele sind neben den Halbmetallen selber GeS, SnS, GeTe, Sb₂S₃, BiTe₂S, HgS (Zinnober).

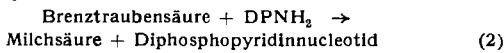
Die Resonanzbindung zwischen Elektronen in p-Zuständen lässt Beweglichkeit der Atome in einer Schmelze zu. InSb mit Zinkblende-Struktur nimmt unter dem Zwang des Erhitzens in der Schmelze Steinsalz-Struktur an bei gleichzeitiger Aufweitung des Atomabstandes von 2,8 auf 3,15 Å⁷⁾. Im Mittel befinden sich im Raum zwischen je 2 Atomen $\frac{2}{3}$ Valenzelektronen statt 2 in der kristallinen Phase. Diese Aufweitung wird auch beim Ge gefunden⁸⁾; die in der Literatur angegebene Koordinationszahl von etwa 8 ist sicher zu hoch (unmöglich hohe Dichte). Das Bi kann sowohl im kristallinen wie im geschmolzenen Zustand das Resonanzbindungsysten entwickeln, der Abstand ändert sich beim Erhitzen nur wenig, die in der Literatur⁹⁾ mitgeteilte Koordinationszahl von etwa 8 ist sicher nicht richtig.

E. NEGELEIN, Berlin-Buch: Enzymchemische Bestimmungen von Adenosin-5'-phosphat (AMP), Adenosindiphosphat (ADP) und Adenosintriphosphat (ATP) nebeneinander.

1.) Die Bestimmung des Adenosindiphosphates geschieht mittels Pyruvatphosphokinase, wobei Phosphoenolbrenztraubensäure in Brenztraubensäure umgewandelt wird:

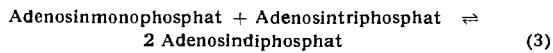


Die Brenztraubensäure wird unter dem Einfluß von Milchsäurehydrogenase mit hydriertem Diphosphopyridin-nucleotid (DPNH₂) unter Bildung von Milchsäure und Diphosphopyridin-nucleotid umgesetzt:



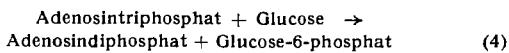
Die verbrauchte Menge an DPNH₂ wird in bekannter Weise optisch gemessen. Die gefundenen Werte sind proportional den angewandten Mengen an Adenosindiphosphat.

2.) Adenosin-5'-phosphat wird nach Zugabe von Adenosintriphosphat mit Hilfe der Adenylatkinase umgesetzt:



Das entstehende Adenosindiphosphat wird nach (1) und (2) bestimmt. Die drei Reaktionen laufen zeitlich nebeneinander ab. Ein Leerversuch ist zur Bestimmung der in den verwendeten Adenosintriphosphat- und DPNH₂-Präparaten vorkommenden Mengen an Adenosindiphosphat und Adenosinmonophosphat erforderlich. Auch der Adenosindiphosphat-Gehalt in der zu untersuchenden Adenosinmonophosphat-Lösung muß bestimmt und gegebenenfalls abgezogen werden. Dabei ist zu beachten, daß ein Mol Adenosindiphosphat ein Mol DPNH₂, aber ein Mol Adenosinmonophosphat zwei Mole DPNH₂ verbraucht. Die so korrigierten Werte an verbrauchtem DPNH₂ sind proportional den angewandten Mengen an Adenosinmonophosphat.

3.) Adenosintriphosphat wird mittels Hexokinase mit Glucose umgesetzt:



Das hierbei gebildete Adenosindiphosphat wird wieder nach (1) und (2) bestimmt, nachdem die Hexokinase bei pH 4,6 (5 min, 60 °C), inaktiviert worden ist. Präformiert vorkommendes Adenosindiphosphat wird durch einen Leerversuch, ohne Hexokinase, bestimmt. Die so korrigierte Menge an verbrauchtem DPNH₂ wird proportional den angewandten Mengen an Adenosintriphosphat gefunden.

Bezogen auf den Gehalt an festem und labilem P wurde eine gute Übereinstimmung zwischen enzymchemisch und direkt bestimmten P-Werten gefunden. Wegen der Spezifität der Enzymproteine werden die Methoden durch andere Phosphorsäure-Verbindungen nicht gestört. Die bestimmmbaren Mengen sind für Adenosindi- und -triphosphat etwa 0,05 bis 0,50 μ Mole, für Adenosinmonophosphat ist die Menge halb so groß.

C. PYRIKI, Dresden: Tabak-Analytik unter besonderer Berücksichtigung der Papierchromatographie der Alkaloide.

Ein Tabak büßt um so mehr an Qualität ein, je deutlicher er von der chemischen Zusammensetzung, die seine Verwendung charakterisiert, abweicht. Es konnten die bezüglich der Qualität des Tabaks bestehende Ansicht der positiven Wirkung der Oxalsäure und der negative Einfluß der Äpfel- und Citronensäure tendenziell als Funktion der Insertionshöhe der Blätter an der Pflanze bestätigt werden.

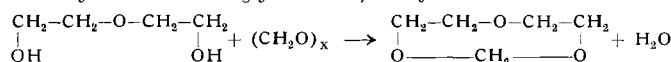
⁷⁾ H. Krebs u. M. Haucke, unveröffentl.

⁸⁾ H. Hendus, Z. Naturforsch. 2a, 505 [1947].

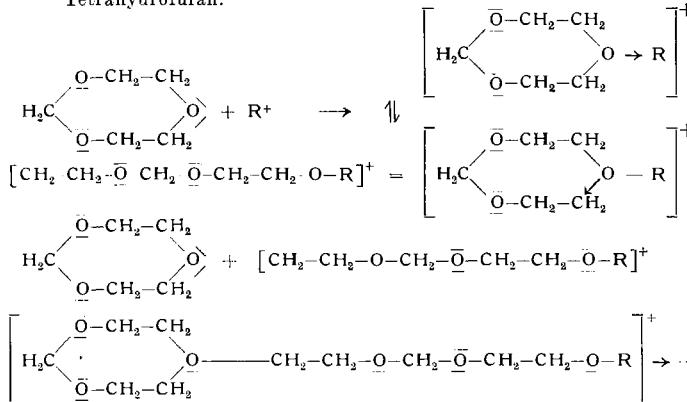
Zur Frage der Tabak-Analytik wurde u. a. das bei der Wasserdampfdestillation zur Nicotin-Bestimmung als Alkalisationsmittel verwendete Magnesiumoxyd als unzureichend befunden und das Natriumhydroxyd bzw. Kaliumcarbonat entgegen Literaturangaben empfohlen. Bei den fermentierten Tabaken als Eiweiß zu bestimmende Stoffe stellen nur Gruppen von Stickstoff-Substanzen dar. Die Tabake sind bei etwa 500 °C zu veraschen, wobei die Auslaugmethode bzw. die Behandlung der Asche mit Wasser gute Dienste leistet. Zur schnellen Orientierung über die Inhaltsstoffe des Tabaks werden papierchromatographische Methoden angewendet. Bei der Papierchromatographie der Alkaloide wurden die Rutttersche Rundfiltermethode und das bei der aufsteigenden Methode verwendete Bromcyan-Anilin als Entwickler vorteilhaft kombiniert. Die Methode ermöglicht eine einwandfreie Trennung der Alkaloide Nicotin, Nornicotin und Anabasin in kurzer Zeit.

H. FROMMELT, Leipzig: Über Polydiglykolformal.

Durch die Kondensation von Diäthenglykol und Paraformaldehyd erhält man Diglykolformal, ein cyclisches Acetal



Als Katalysatoren finden p-Toluolsulfosäure und Wofatit X Verwendung. Das Monomere eignet sich allein oder im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln als Löser für Eukolloide. Diglykolformal lässt sich mit Hilfe von Säuren, am besten HClO_4 , polymerisieren. Die Polymerisation ist eine Ionenkettenpolymerisation analog der von Meerwein beschriebenen Polymerisation von Tetrahydrofuran.



Polydiglykolformal stellt eine weiße und je nach dem K-Wert wachsartige bis plastische Masse dar (F_p 35–45 °C, nimmt mit dem Mol.-Gew. zu) und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln und Wasser löslich.

Durch den Zusatz von Aminen (Monoäthanolamin) lässt sich die sonst bei höheren Temperaturen und extremen pH -Werten instabile Makromolekel bis 200 °C stabilisieren. Dieser Zusatz bewirkt außerdem durch Verknüpfung und Vernetzung kleinerer Ketten auch eine bedeutende Erhöhung des Molekulargewichtes. So konnte der K-Wert durch 0,1 % Monoäthanolamin von 30 auf 60 erhöht werden. Polydiglykolformal findet als Textilhilfsmittel, Flotationsmittel und Bindemittel für Aquarellfarben sowie zum Transparentmachen von Papierchromatogrammen Verwendung. Seine Hauptbedeutung liegt auf dem Gebiet der Filmindustrie und der Medizin.

P. FIJOLKA, I. LENZ und F. RUNGE, Berlin: Endgruppenbestimmung an Polyester.

An Polyester der Malein- und Fumarsäure sowie verschiedener gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren wurde die Carboxyl-Endgruppe durch potentiometrische Titration mit Natriumäthylat bestimmt. Als Lösungsmittel wurden sorgfältig entwässerte Ketone (Aceton, Cyclohexanon), Benzol und Chloroform, meist mit einem Zusatz von absolutem Äthanol verwandt.

In der gleichen Lösung etwa noch vorhandene freie Säuren, deren Dissoziationskonstanten von der des zu titrierenden Esters genügend verschieden sind, können — in gewissen Grenzen — in einem Arbeitsgang miterfaßt werden. Die Anwendung der Methode ist bei Estern höheren Molekulargewichts dadurch begrenzt, daß der Carboxylgruppen-Gehalt pro Gewichtseinheit und die Löslichkeit gleichzeitig mit wachsender Kettenlänge absinken. An Maleinatpolyestern, die pro Esterkette im Mittel eine Carboxyl- und eine Hydroxyl-Gruppe trugen, wurden Titrationen bis zu einem Molekulargewicht von 30 000, also einem Carboxylgruppen-Gehalt von 0,15 Gewichtsprozent, mit einer Streubreite von maximal $\pm 3\%$ ausgeführt. [VB 851]

Kolloquium der T. H. Aachen

am 20. November 1956

K. BRODERSEN, Tübingen: Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen.

Die lange Zeit umstrittene Konstitution der Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen, wie Millonsche Base, Präzipitate u. a., konnte durch röntgenographische Strukturbestimmungen (MacGillavry und Bijvoet, Rüdorff und Brodersen, Lipscomb) und IR-spektroskopische Untersuchungen (Brodersen und Becher) weitgehend geklärt werden. In allen bisher untersuchten Substanzen liegt vierbindiger Stickstoff vor, der durch sp^3 -Bindungen mit den Hg- bzw. H-Atomen verknüpft ist. Die Halogene befinden sich als Anionen in Gitterlücken. In den schmelzbaren Präzipitaten, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J) bilden sich lineare, isolierte $\text{H}_3\text{N---Hg---NH}_3$ -Gruppen aus; bei den unschmelzbaren Präzipitaten, $[\text{HgNH}_2]\text{X}$, sind am Stickstoff gewinkelte $[-\text{Hg---NH}_3]_\infty$ -Ketten vorhanden; das Quecksilber(II)-imidobromid, Hg_2NHBr_2 , enthält eine $[\text{Hg}_2(\text{NH})_2]$ -Blattstruktur und neben Brom-Ionen noch $(\text{HgBr}_3)^-$ -Gruppen; dreidimensionale $[\text{Hg}_2\text{N}]$ -Netzwerke findet man bei der Millonschen Base, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und deren Salzen, $[\text{Hg}_2\text{N}]X$.

Auch in Quecksilber(II)-hydrazin-Verbindungen liegen nach IR-spektroskopischen Untersuchungen vierbindige Stickstoff-Atome vor. Die Anlagerungsverbindungen des Typs $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$ enthalten isolierte Gruppen $\text{H}_2\text{N---NH}_2\text{---Hg---NH}_2\text{---NH}_2$, neben vierbindigen N-Atomen auch dreibindige. Lange $[-\text{Hg---NH}_2\text{---NH}_2-]$ -Ketten liegen in den Anlagerungsverbindungen $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$ vor. Eine $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_2]$ -Blattstruktur ergibt sich aus röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen bei Quecksilber(II)-hydrazinochlorid, $[\text{Hg}_2\text{N}_2\text{H}_2]\text{Cl}_2$.

Die Konstitution von Anlagerungs- und Substitutionsverbindungen aus Quecksilber(II)-salzen und Aminen wird auf Grund dieser Untersuchungen ähnlich aufzufassen sein. So ergibt z. B. die IR-spektroskopische Untersuchung der Äthylendiammin-Sublimat-Verbindung, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2)]\text{Cl}_2$, lange $[-\text{Hg---NH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2-]$ -Ketten. [VB 852]

Technische Universität Berlin-Charlottenburg

Am 15. Oktober 1956 fand anlässlich des 75. Geburtstages von Prof. Dr. Jean D'Ans ein Fest-Kolloquium statt.

R. KÜHN, Hannover: Die Bedeutung der Brom-Methode für die Erforschung der Salz Lagerstätten.

Bei der Erforschung der Salz Lagerstätten sind vornehmlich, in gleich bedeutender Weise, Chemie, Geologie und Mineralogie beteiligt und aufeinander angewiesen; ein Egoismus einzelner Disziplinen hierbei ist verfehlt. In diesem Sinne ist die besprochene Brom-Methode als ein ganz hervorragendes und sehr beweiskräftiges Hilfsmittel bei der Erforschung der Salz Lagerstätten anzusehen, sollte aber im Verein mit den anderen üblichen chemischen, mineralogisch-petrographischen und geologischen Untersuchungsmethoden angewandt werden.

J. D'Ans hat vorgeschlagen, Brom als geochemisches Leitelement bei der Untersuchung von Bildung und Umbildung ozeanischer Salz Lagerstätten zu benutzen. Seit 1938 sind von ihm und seinen Mitarbeitern hiermit viele neue Erkenntnisse für die Deutung der Genese ozeanischer Salzablagerungen, auch ihrer einzelnen Minerale, erhalten und mit hohem Nutzen praktisch angewandt worden¹⁾.

Die Grundlage der Brom-Methode ist, daß die chloridischen Salze, die in den ozeanischen Salz Lagerstätten vorherrschen, aus dem geringen Brom-Gehalt des Meerwassers gesetzmäßig einen kleinen Anteil isomorph statt Cl aufnehmen. Paragenetisch auskristallisierte Chloride weisen ein ganz bestimmtes Brom-Verhältnis zueinander auf; durch spätere Umbildungen werden diese paragenetischen Brom-Verhältnisse gestört. Bei der ungestörten Eindunstung der Meeresmutterlauge steigt der Brom-Gehalt infolge Anreicherung in der Mutterlauge gesetzmäßig an; Störungen, etwa Einschwemmungen verdünnterer Meeresmutterlagen, werden durch gewisse Ungleichmäßigkeiten des Brom-Gehaltes der Salze markiert. Wird ein Salzgestein von Laugen durchleuchtet und unter Durchbewegung teilweise umkristallisiert, so können gemäß dem D'Anschen Cl-Br-Ionen austauschseffekt die Brom-

¹⁾ J. D'Ans, Naturwissenschaften 34, 295 [1947]; Chemie d. Stein- u. Kalisalze, in G. Späckeler: Lehrbuch des Kali- u. Steinsalzbergbaus, Verlag Knapp, Halle 1950; J. D'Ans u. P. Höfer, diese Ztschr. 47, 71 [1934]; J. D'Ans u. R. Kühn, Z. Kali 34, 43, 59, 77 [1940]; 38, 167 [1944]; R. Kühn, Neues Jb. Mineral., Mh. 1957, 1, Z. Dtsch. geol. Ges. 105, 4. Teil, 646 [1953]; Fortschr. Mineral., 32, 90 [1953]; Z. Kali u. Steinsalz H. 9, 3 [1955]; Kalium-Symp. 1955, 51. Bern 1956; Exkursion Kaliwerk Neu-hof/Ellers. 34. Jahrestag. d. Dtsch. Mineralog. Ges. 17, 1956; R. Kühn u. I. Schaecke, Z. Kali u. Steinsalz H. 11, 33 [1955]; J. H. van der Meulen, Chem. Weekbl. 28, 82, 238 [1941]; 31, 558; U. Storck, Z. Kali u. Steinsalz H. 6, 21 [1954].