

In einer Arbeit zu unserem Thema hat *Francis*⁴⁾ bei der Prüfung des von ihm vorgeschlagenen molekülspektroskopischen Analysenverfahrens ebenfalls ein Paraffinöl analysiert. Wir haben die von ihm gefundenen Werte unter der Kennzeichnung „Öl X“ mit in Tabelle 6 aufgenommen. Die Übereinstimmung mit unserem Resultat für das Öl 2 ist überraschend gut. Da für die behandelten Produkte bestimmte Eigenschaftswerte gefordert werden, braucht die Ähnlichkeit des Aufbaus nicht zufällig zu sein.

Um einen allgemeinen Überblick zu erhalten, welcher Molekelaufbau vorliegen müsse, wenn aus dem Analysenergebnis eine „mittlere Moleköl“ abgeleitet würde, rechneten wir die in Tabelle 6 wiedergegebenen Molanteile auf die Zahl der einzelnen Gruppen in der hypothetischen Moleköl des gefundenen mittleren Molgewichts um. Tabelle 7

| Atomgruppe | Molanteile | | | | | |
|-------------------------|------------|------|-----------|------|------|------|
| | (g/Mol) | | (Mol/Mol) | | | |
| | Öl 1 | Öl 2 | Öl 3 | Öl 1 | Öl 2 | Öl 3 |
| CH ₃ | 78 | 81 | 72 | 5,2 | 5,4 | 4,8 |
| CH ₂ p | 148 | 112 | 164 | 10,6 | 8,6 | 11,7 |
| CH ₂ K | 43 | 58 | 41 | 3,1 | 4,1 | 2,9 |
| CH ₂ n | 48 | 59 | 45 | 3,4 | 4,2 | 3,2 |
| CH | 40 | 87 | 35 | 3,1 | 6,8 | 2,8 |

Tabelle 7

Gewichts- und zahlenmäßige Verteilung der Atomgruppen in Weißölen

enthält das Ergebnis. Danach würde die mittlere Moleköl in Öl 1 aus einem einfach methylierten Cyclopentan-Ring an einer zweifach durch Methyl-Gruppen verzweigten C₁₉-Kette bestehen. Die mittlere Moleköl des Öles 2 würde dagegen ein Dekalin mit mehreren teilweise verzweigten Seitenketten sein. Selbstverständlich ist damit nicht gemeint, daß sich so die tatsächlichen Strukturverhältnisse eindeutig ermitteln lassen, zumal sie auf das mittlere Molekulargewicht

wicht bezogen sind. Andererseits widersprechen derartige Bilder unseren heutigen Anschauungen über die Grundkomponenten von gesättigten Ölen nicht^{8b, 9)}.

Zeitbedarf und Fehlergrenzen des Verfahrens

Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir für die Dauer einer Analyse 4^{1/2} h angeben.

| | |
|-----------------------------------|--------|
| Einwaagen und Küvettenfüllung ... | 30 min |
| Spektrenregistrierung | 90 min |
| Spektrenausmessung | 90 min |
| Berechnung der Endwerte | 60 min |

Bei planmäßiger Einteilung der Arbeiten ist eine Verkürzung möglich. Für die n-d-M-Methode benötigen wir 3 h.

Den maximalen Fehler der Methode haben wir zu $\pm 19\%$ abgeschätzt. Den größten Beitrag von $\pm 5\%$ liefert die Bestimmung der naphthenischen Anteile.

Für die Überlassung nennenswerter Mittel zur Beschaffung des eingesetzten IR-Spektrometers möchten wir den beteiligten Werken der Deutschen Erdöl- und Kabelindustrie, in Sonderheit Generaldirektor Dr. G. Schlicht, Hamburg und Direktor Dr. M. Förster, Köln, unseren herzlichen Dank aussprechen.

Ferner gilt unser Dank nochmals den genannten Herren der British Petroleum, Sunbury, die uns eine große Reihe der den Messungen zugrunde liegenden Substanzen zur Verfügung stellten. Eingegangen am 18. Oktober 1956 [A 793]

Berichtigung

In dem Aufsatz „Kinetik des Ionenaustauschs“ von Dr. F. Helfferich, diese Ztschr. 68, 693 [1956], sind Bilder vertauscht worden. Die Abbildungen sind folgenden Bildtexten zuzuordnen: Bild 4 der Bildunterschrift 5, Bild 5 der Bildunterschrift 6, Bild 6 der Bildunterschrift 7, Bild 7 der Bildunterschrift 4.

F. Helfferich

Zuschriften

Herstellung von reinem Perchlorylfluorid

Von Dr. J. E. SICRE und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia. Universidad Nacional de La Plata/Argentinien

Die Reaktion zwischen Fluor und Kaliumchlorat¹⁾ wurde als Methode entwickelt, um reines Perchlorylfluorid (FCLO₃) hoher Reinheit zu erhalten. Wesentlich ist, daß sowohl das Fluor wie das Salz frei von Verunreinigungen sind, und daß wasserfrei gearbeitet wird, auch muß die Temperatur tief, möglichst unterhalb von -20°C gehalten werden. Durch Temperaturerhöhung wird der katalytische Zerfall des ebenfalls bei der Reaktion gebildeten Chlorylfluorids (FCLO₂) an der Oberfläche des Salzes stark beschleunigt. Ferner ist anzunehmen, daß die hierbei auftretenden primären Zerfallsprodukte mit dem Perchlorylfluorid (FCLO₃) weiterreagieren, und so die Ausbeute dieser thermisch stabilen Verbindung stark herabsetzen. Um lokale Überhitzungen auszuschalten, muß die Reaktionsgeschwindigkeit klein gehalten werden, auch muß sich das Salz in dünner Schicht im Reaktionsgefäß befinden, da sonst die Wärme nach außen zu langsam abgeführt wird. Reines FCLO₃ wurde so mit einer Ausbeute von 60 %, bezogen auf den Fluor-Verbrauch, erhalten. Als Nebenprodukte entstanden Chlor, Difluormonoxyd (F₂O), Chlorylfluorid (FCLO₂) und dessen Zerfallsprodukte. Die Reaktionsgase wurden zur Reinigung direkt über eine alkalische Lösung von Kaliumjodid geleitet, bei -183°C ausgefroren und durch eine einmalige Vakuumdestillation von -130 auf -183°C in absolut reines FCLO₃ überführt. Der Reinheitsgrad wurde durch Dampfdruckmessung und chemische Analyse (Fluor und Perchlorat-Bestimmung der Hydrolyseprodukte) sichergestellt.

Eingegangen am 8. Februar 1957 [Z 435]

¹⁾ A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952]. H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951]. H. Bode u. E. Klesper, diese Ztschr. 66, 605 [1954]. H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942]. A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

Ozonisierungsprodukte aus Cholesterin

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ und Dr. A. JAHN

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Ältere¹⁾ und neuere²⁾ Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf Cholesterin oder seine Ester haben nicht zu definierten Reaktionsprodukten geführt. Bei längerer Einwirkung von Ozon wird über die für eine Doppelbindung berechnete Menge hinaus Sauerstoff aufgenommen. 1934 hat K. Bonstedt im Windauischen Laboratorium ein kristallisiertes Produkt der Umsetzung von Cholesterylacetat mit Ozon in Eisessig erhalten; die Befunde sind unseres Wissens nicht veröffentlicht worden. Im Zusammenhang mit der Prüfung von Ozoniden einerseits, von Sterin-Derivaten andererseits auf eine cytotoxische Wirkung haben wir uns erneut mit der Umsetzung von Cholesterin, bzw. seines Acetats mit Ozon befaßt.

Durch Ozonisierung bei -50°C wurden Überozonisierungen zu vermeiden gesucht; der Endpunkt der Einwirkung wurde durch bleibende Blaufärbung der Lösung festgelegt. Als Lösungsmittel wurden Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder diese Lösungsmittel im Gemisch mit Alkoholen verwendet. Es ist uns bisher nicht gelungen, ein kristallisiertes Produkt mit den Eigenschaften eines Ozonids zu erhalten, das nur drei zusätzliche Sauerstoff-Atome aufgenommen hat; die bei der Ozonisierung in alkohol-freien Lösungsmitteln in geringer Menge kristallin erhaltenen Produkte sollen später beschrieben werden. Kristalline Produkte wurden aus alkohol-haltigen Lösungsmitteln erhalten. Ihre Zusammensetzung zeigt die Aufnahme von 1 Mol Ozon und 1 Mol des verwendeten Alkohols (Methanol, Äthanol oder Amylalkohol) in die Sterin-Moleköl an. Wir sehen in Übereinstimmung mit

¹⁾ O. v. Fürth u. G. Felsenreich, Biochem. Z. 69, 416 [1915]; dort weitere ältere Literatur.

²⁾ M. Berenstein, A. Georg u. E. Brinari, Helv. chim. Acta 29, 258 [1946].