

GDCh-Ortsverband Marl

am 19. März 1958

R. SUHRMANN, Hannover: *Vorgänge bei der Chemisorption von Fremdmolekülen an der Katalysatoroberfläche¹⁾.*

Die Chemisorption von Molekülen unterscheidet sich von der physikalischen Adsorption durch die Größe der Adsorptionswärme, durch die Polarisation der Elektronenhülle der Molekel und die Wechselwirkung zwischen Molekelelektronen und den Leitungselektronen des Katalysators. Die letzteren Effekte können durch die bei der Chemisorption auftretende Änderung des Elektronenaustrittspotentials Φ und des elektrischen Widerstandes R dünner Katalysatorfilme studiert werden. Die zeitliche Änderung von R beim Übergang von der physikalischen Adsorption zur Chemisorption ermöglicht die reaktionskinetische Untersuchung dieses Übergangs.

Auch der mit der Chemisorption des Wasserstoffs an Nickel verbundene teilweise Zerfall in H-Atome, Protonen und Elektronen kann mit Hilfe der Änderung von R und der lichtelektrischen Elektronenemission untersucht werden. Die Zahl der pro H_2 -Molekel übergehenden Elektronen lässt sich aus der Widerstandsänderung, der Menge des adsorbierten Wasserstoffs und der Anzahl der Nickelatome über einem cm^2 Gefäßwandung berechnen. Je nach der Art der chemisorbierten Teilchen (H-Atome oder H_2 -Moleküle) gehen entweder zwei Elektronen oder ein Elektron pro H_2 -Molekel über.

Wendet man die gleiche Methode auf die Chemisorption von Benzol-Molekülen an Nickel an²⁾, so beobachtet man eine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit I und des elektrischen Widerstandes R , entsprechend einer Verschiebung von Benzolelektronen nach der Metallocberfläche hin und einer Beanspruchung von Metallelektronen in Richtung der Molekel, also das Auftreten einer vorwiegend kovalenten Bindung.

Bei den ersten Zugaben von Benzol-Dampf, die nur einige Prozent der monomolekularen Bedeckung ausmachen, nehmen I und R proportional der adsorbierten Menge zu. Jede chemisorbierte Benzol-Molekel beansprucht 6,2 Metallelektronen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit dem von *Selwood*³⁾, der auf Grund von magnetischen Messungen die Beanspruchung von 6 Elektronen pro Benzol-Molekel annimmt. Auch die Untersuchungen von *E. O. Fischer*⁴⁾ sind mit unserem Ergebnis verträglich. Dieser stellte mit anderen d-Lückenmetallen Komplexe von Benzol und Metall her und nimmt an, daß z. B. beim Dibenzolmolybdän das gesamte aromatische π -Elektronensextett an der Elektronenhülle des zentralen Metallatoms anteilig wird. [VB 22]

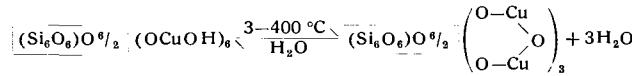
[VB 18]

GDCh-Ortsverband Marburg-Lahn

am 21. Februar 1958

H. KAUTSKY und *H. PFLEGER*, Marburg-L.: *Isolierte Oberflächenverbindungen als definierte Verbindungstypen (Arbeiten von R. Irnich, H. Pfleger, H. Saukel und G. Wulf).*

Ausgangspunkt ist die durch Ausfrieren eines Graham-Soles gewinnbare schuppige Kieselsäure¹¹⁾. Sie besteht nach Ergebnissen der Vortr. aus zweidimensionalen Kristallen (Lepidoide)¹²⁾ der Formel $(Si_6O_6)O^{1/2}_2(OH)_6^{1/2}$. In dieser Verbindung belegen alle OH nur die eine Seite des Kristalles (cis-Form). Bei der Chemisorption von $Cu(NH_3)_4^{2+}$ bildet sich unter Abspaltung von H^+ und NH_3 das basische Kupfersilikat $(Si_6O_6)O^{1/2}_2(OCuOH)_6$. Es vermag reversibel Wasser abzuspalten und wieder aufzunehmen.



Analoge Verbindungen mit dem Verhältnis Si:Metall = 1:1 erhält man auch mit Ca, Mg, Ni und Cd. Das Verhältnis ist kleiner bei größeren Ionen wie Ba und Sr. Farbstoffsilicate der gleichen Art sind darstellbar.

Der beste Beweis für die lepidoiden Struktur des Silicates und damit auch der zugrunde liegenden Kieselsäure ist die Übereinstimmung der gemessenen molaren Oberfläche mit der aus den Bindungsabständen Si—O—Si zu $8,43 \cdot 10^{-5} m^2/Mol$ berechneten. Die Oberfläche wurde nach der BET-Methode¹³⁾ bestimmt. Die Adsorption von Stickstoff an basischem Kupfersilikat ergibt eine Langmuir-Isotherme. Die daraus berechnete Oberfläche beträgt $5,8 \cdot 10^{-5} m^2/Mol = 69\%$ der Theorie. Bei der Adsorption von Methan erhält man eine S-förmige Isotherme, was anzeigt, daß die einzelnen Blättchen so unabhängig voneinander sind, daß Methan in multimolekularer Schicht adsorbiert werden kann. Im Gegensatz dazu ist Stickstoff nicht in der Lage, die lose übereinander liegenden Silicat-Blättchen genügend weit auseinander zu drängen. Die aus der S-förmigen Isotherme erhaltene Oberfläche beträgt $7,75 \cdot 10^{-5} m^2/Mol = 92\%$ des berechneten Wertes. Die Methode liefert normalerweise zu tiefe Werte, ihre Fehlergrenze liegt bei 20 %. Damit ist eine Übereinstimmung der berechneten Oberfläche mit dem gefundenen Wert erreicht und die lepidoiden Struktur der Silicate und auch der ihnen zugrunde liegenden Kieselsäure bewiesen.

Im Solzustand besteht die Kieselsäure vermutlich aus einzelnen voneinander unabhängigen zweidimensionalen Kristallen. Ist diese

¹⁾ *R. L. Shriner, H. W. Johnston u. C. E. Kaslow, J. org. Chemistry* 14, 204 [1949]; *C. G. Le Ferre, R. J. W. Le Ferre u. J. Pearson, J. chem. Soc. [London]* 1927, 2771.

²⁾ *U. Pintschovius, Diplomarbeit, Marburg 1957.*

³⁾ *J. org. Chemistry* 23, 104 [1958].

⁴⁾ *K. Dimroth u. G. Lenke, Chem. Ber.* 89, 2608 [1956].

⁵⁾ *S. a. R. Huisgen u. M. Appel, ebenda* 91, 12 [1958]; *K. Dimroth u. H. Freysschlag, unveröffentlicht.*

⁶⁾ *N. Ljubavin, Ber. dtsch. chem. Ges.* 22, 727 [1889]; *A. Lottermoser, ebenda* 41, 3976 [1908]; *E. Weitz u. H. Franck, Dissertation, Gießen 1948.*

⁷⁾ *H. Kautsky u. T. Richter, Z. Naturforsch.* 11b, 365 [1956].

⁸⁾ *St. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc.* 60, 309 [1938].

wurde vor allem die Reaktion nach Friedel-Crafts und die Nitrierung — einen sehr großen Widerstand entgegen. Es verhielt sich hier ähnlich wie in Nachbarschaft zum Heteroatom phenylierter Benzopyrylium- und Isoflavolumsalze⁶⁾. Dagegen wird das N-Phenyl-Derivat (I, $X = N-C_6H_5$, $R = CO_2CH_3$) in dem am N haftenden Phenyl-Ring leicht nitriert oder bromiert. Die Substitution geht in p-Stellung, wie eine unabhängige Synthese der p-Brom-Verbindung I ($X = N-C_6H_4Br(4)$, $R = CO_2CH_3$) aus 4-Brom-anilido-diesigester⁷⁾ mit Phthalaldehyd beweist.

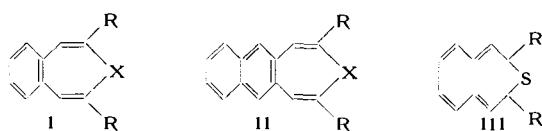
*A. Schönberg und M. B. Faye*⁸⁾ diskutieren für die Thia-Verbindung I ($X = S$, $R = CO_2H$) eine Äthylensulfid-Formel III; sie erhielten nämlich mit Mg-HCl Naphthalin-2,3-dicarbonsäure. Vortr. konnten aber schon früher nachweisen⁹⁾, daß die Thia-Verbindung I ($X = S$, $R = CO_2CH_3$) zwei reaktionsfähige Doppelbindungen enthält, da sie ein bzw. zwei Mol Diazomethan zu gut kristallisierenden Pyrazolin-Derivaten addieren konnten, die den Schwefel als Thioäther enthalten und sich nur von I ableiten können. Die schon bekannte leichte Abspaltung des Schwefels, welche I thermisch oder bei chemischen Umsetzungen erfährt, beweist lediglich, daß hierbei als Zwischenprodukt ein Äthylen-sulfid nach III auftreten kann. Die O-Heterocyclen gehen erst unter extremen Bedingungen in Naphthalin-Derivate über¹⁰⁾.

Marburger Chemische Gesellschaft

am 14. Februar 1958

K. DIMROTH und *H. FREYSCHLAG*, Marburg-L.: *Über ungesättigte heterocyclische Siebenringssysteme (vorgetr. von H. Freysschlag).*

In Fortsetzung früherer Arbeiten über Darstellung und Eigenschaften ungesättigter Siebenring-Heterocyclen⁵⁾ der Struktur I ($X = S$ oder $N-CH_3$, $N-C_6H_5$, $N-Br$, O ; $R = CO_2H$ oder CO_2CH_3 , $CO_2C_2H_5$) wurde zunächst die O-Verbindung I ($X = O$, $R = CO_2H$) in ihr Säurechlorid und Säureamid und dieses mit P_2O_5 in das Dinitril (I, $X = O$, $R = CN$) übergeführt.



Alle Verbindungen sind kristallisiert und ähnlich stabil wie das Ausgangsmaterial, ein Beweis, daß die Estergruppen für die Beständigkeit und die auffallenden Eigenschaften dieser Verbindungsklassen nicht erforderlich sind. Ferner konnten auch Naphthalin-Derivate II mit $X = O$, $N-CH_3$ und $N-C_6H_5$ ($R = CO_2CH_3$) als kristallisierte, beständige Substanzen aus Naphthalin-dialdehyd-2,3 analog zu früheren Synthesen gewonnen werden.

Merkwürdigerweise setzt das ungesättigte System I mit $X = O$, $R = CO_2CH_3$ einer elektrophilen Substitution — untersucht

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 70, 108 [1958].

²⁾ Vgl. *R. Suhrmann, B. Hahn u. G. Wedler, Naturwissenschaften* 44, 60 [1957]; *R. Suhrmann, G. Wedler u. G. Krüger, Z. physik. Chem. N. F.*, im Druck.

³⁾ *P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc.* 79, 4637 [1957].

⁴⁾ *Z. B. E. O. Fischer u. H. O. Stahl, Chem. Ber.* 89, 1805 [1956] u. a.

⁵⁾ *K. Dimroth u. H. Freysschlag, IV. Mitteil. Chem. Ber.* 90, 1628 [1957]; diese Ztschr. 69, 721 [1957].

Vorstellung vereinbar mit dem Viscositäts- und Diffusionsverhalten der Lösungen? Viscositätsmessungen bei verschiedenem pH kennzeichnen die Kieselsäure als Polyelektrolyt. Die zur Zurückdrängung der Dissoziation bei tiefem pH gemessenen Viscositäten in Abhängigkeit von der Konzentration zeigen den normalen Verlauf ungeladener Teilchen und lassen keine gegenseitige Störung der einzelnen Kolloidpartikel erkennen. Da $\eta - \eta_0$ immer über 2,5 liegt und mit dem Altern des Soles zunimmt, ist eine kugelförmige Gestalt nicht möglich. Legt man dieser Kieselsäure das aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erwartende Modell eines abgeplatteten Rotationsellipsoides zugrunde, so folgt aus der bei einem jungen Sol gemessenen Viscositätszahl $\eta - \eta_0$ $\eta_0 \text{ C} \rightarrow 0 = [\eta] = 10.8$ ein Achsenverhältnis $p = \frac{1}{30}$ ¹⁴⁾. Da die berechnete Dicke eines Kristalls der cis-Säure 4,46 Å beträgt, so ist sein Radius $a = 67$ Å. Unabhängig davon kann a aus der zu $6,0 \cdot 10^7$

¹⁴⁾ W. Kuhn, H. Kuhn u. P. Buchner, Ergeb. exakt. Naturwiss. 25, 1 [1951].

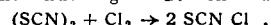
$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ gemessenen Diffusionskonstante berechnet werden. Man erhält für $a = 56$ Å. Voraussetzung der Berechnungen ist eine ungefähr gleiche Größe der einzelnen Solteilchen. Erstaunlicherweise folgt aus Sedimentationsmessungen, daß tatsächlich kaum Unterschiede in der Teilchengröße vorhanden sind. Legt man den Berechnungen andere Modelle zugrunde, so lassen sich dieselben nicht mit den experimentell bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften vereinen. Die Untersuchungen werden mit verfeinerten Methoden fortgesetzt.

Das Graham-Sol der Vortr. enthält demnach mit sehr großer Wahrscheinlichkeit eine cis-Kieselsäure der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ in Form einzelner, voneinander unabhängiger, zweidimensionaler Kristalle von ungefähr gleicher Größe. Diese Ergebnisse bedeuten eine saubere Grundlage für eine Chemie und Physik zweidimensionaler Strukturen.

Die Diffusions- und Sedimentationsmessungen wurden dank des freundlichen Entgegenkommens von Prof. Schultze in den Behringwerken-Marburg ausgeführt. [VB 19]

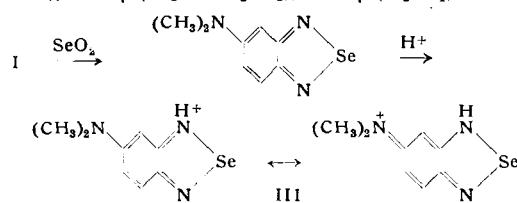
Rundschau

Die Eigenschaften von Rhodanchlorid-Lösungen untersuchten A. B. Angus, R. G. R. Bacon und R. S. Irwin. Lösungen von SCNCl werden durch Behandeln von Rhodan-Lösung mit einer äquimolekularen Menge gelösten oder gasförmigen Chlors erhalten. Man beobachtet eine Änderung im Geruch und in der Farbe:



Die Verbindung addiert sich rasch an Olefine, wobei aus Äthylen und Cyclohexen das 2-Chloralkylrhodanid in hoher Ausbeute entsteht. Mit geeigneten reaktionsfähigen aromatischen Verbindungen entstehen Arylthiocyanate (gute Ausbeuten) und HCl. Die Eigenschaften der Verbindung sprechen für die polarisierte Struktur $\delta^- \delta^+$ Cl—SCN mit einer zwischen Cl_2 und $(\text{SCN})_2$ liegenden Reaktionsfähigkeit. Nach kryoskopischen Messungen ist die Verbindung in frischen Lösungen monomer. (J. chem. Soc. [London] 1958, 774, 778). — Ma. (Rd 79)

Eine neue Farbreaktion auf Selen gibt E. Sawicki an. Se, Selenide, Selenite und Selenate sind leicht in selenige Säure überführbar. Diese reagiert mit 4-Dimethylamino-1,2-phenylen-diamin-hydrochlorid (I) und 4-Methylthio-1,2-phenylen-diamin-hydrochlorid (II) leicht unter Bildung roter bzw. blauvioletter Lösungen von Piaselenolen. 5-Dimethylamino-piaselenol (III) (aus I): 449 mμ (Alkohol), 503 mμ (n HCl); 5-Methyl-thiopiaselenol (aus II): 390 mμ (Alkohol), 448 mμ (50 proz. H_2SO_4), 572 mμ (H_2SO_4). Die Reaktion



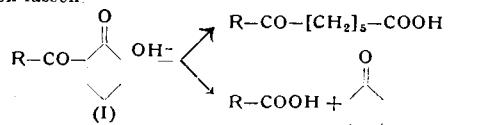
wird durch Zusammengabe der alkoholischen oder wässrigen Testlösung mit 0,5 proz. wässriger Reagenzlösung und Abdampfen nach 5 min zur Trockene vorgenommen. Nachweisgrenze: 0,05 γ Se, Konzentrationsgrenze: 1:4000000. (Analytic. Chem. 29, 1376 [1957]). — Ma. (Rd 911)

Die Kristallstruktur von Schwefelsäure-Monohydrat bestimmte P. Bourre-Maladiere. Es gehört dem monoklinen System an. Die Symmetriegruppe ist P_{2_1}/a (C^5_{2h}); $a = 8,16$ Å; $b = 6,98$ Å; $c = 6,96$ Å; $\beta = 105^\circ 45'$. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle; ber. Dichte 2,02. Die interatomigen Abstände sind im SO_4 -Tetraeder: $\text{SO}_{(1)} 1,43$; $\text{SO}_{(2)} 1,51$; $\text{SO}_{(3)} 1,40$; $\text{SO}_{(4)} 1,50$ Å. Zwischen den O-Atomen bestehen H-Brückenbindungen. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 1063 [1958]). — Ma. (Rd 80)

Graphit-Einschlußverbindungen als Polymerisationskatalysatoren untersuchten H. Podall, W. E. Foster und A. P. Giraitis. Kalium-Graphit, KC_8 , ein bronzenfarbenes, an der Luft verglühenches Pulver, katalysiert bei 180–200 °C und Anfangsdrücken von 50–65 atm in Lösungsmitteln wie Heptan oder Isooctan die Polymerisation von Äthylen. Die Polymerisationsprodukte umfassen einen großen Bereich. Es entstehen niedrigsiedende flüssige Verbindungen, vorwiegend C_2 – C_{14} -Olefine, bis hochschmelzende feste Produkte. Die gebildeten Olefine besitzen auf Grund der IR-Spektren anscheinend allgemein trans-Struktur. Die Ausbeu-

ten nehmen (bis zu einem bestimmten Wert) mit steigender KC_8 -Menge zu. K/KCl katalysiert die Polymerisation ebenfalls, jedoch mit schlechterer Ausbeute ($\frac{1}{3}$) und ohne Bildung fester Polymerer. (J. org. Chemistry 23, 82 [1958]). — Ma. (Rd 62)

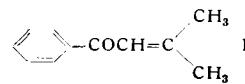
Kettenverlängerungen von Carbonsäuren um 6 C-Atome gelangen S. Hünig, E. Lücke und E. Benzing. Durch Acylierung von 1-Morpholinocyclohexen-(1) mit aliphatischen Carbonsäurechloriden, Hydrolyse der Reaktionsprodukte zu 2-Acyl-cyclohexanonen (I) und deren Säurespaltung durch Kochen mit konz. KOH entstehen zu 55 % ε-Acyl-capronsäuren, welche sich zu Fettsäuren reduzieren lassen.



Säurechloride	ε-Acylcapronsäure in
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCl}$	57 % Ausbeute
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COCl}$	54 % Ausbeute
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COCl}$	53 % Ausbeute

Die Säurespaltung der 2-Acyl-cyclohexanone liefert halbfeste Salzmassen, die nach Verdünnen mit Diaethyenglykol nach der Methode von Wolf-Kishner reduziert werden. (Chem. Ber. 91, 129 [1958]). — Ost. (Rd 71)

Die Einführung der Isobutetyl-Gruppe mittels eines C_2 -Olefins gelang T. Matsumoto, K. Hata und T. Nishida durch Friedel-Craftsche Reaktion von Äthylen mit Benzoylchlorid. In Gegenwart eines AlCl_3 -Überschusses entstand beim Durchleiten von Äthylen (Tetrachloräthan, 0–5 °C, 20 h) eine gesättigte Cl-haltige Verbindung (Kp_4 120 °C) die durch Alkali-Behandlung oder nochmäßige Destillation eine ungesättigte Verbindung I gab, die mit Senecionophenon identisch war; Kp_4 102–104 °C; 2,4-Dinitrophe-



nylhydrazone, Fp 180–181 °C). Eine derartige Einführung der Isobutetyl-Gruppe war bisher unbekannt. (J. org. Chemistry 23, 106 [1958]). — Ma. (Rd 61)

Ein Vitamin B_{12} als Wuchsstoff benötigender Schimmelpilz wurde erstmals in dem obligat marinen Phycomyceten *Thraustochytrium globosum* von E. J. Adair und H. S. Vishniac entdeckt. Dies ist für die „vergleichende Biochemie“ von großem Interesse, da somit in dieser Hinsicht die Schimmelpilze in diejenigen Gruppe von Organismen (Bakterien, Algen, Tiere) eingeordnet werden müssen, für die Vitamin B_{12} ein „essential metabolite“ ist, und nicht den höheren Pflanzen vergleichbar sind, die aller Wahrscheinlichkeit nach weder Vitamin B_{12} benötigen, noch synthetisieren¹⁾. Der Schimmelpilz gedeiht in einem Medium aus Mineralsalzen, Spuren-Elementen, Glutaminsäure, Lysin und Glucose bei einem optimalen pH von etwa 7,5 und benötigt als zweiten Wuchsstoff noch Aneurin ($\sim 10^{-7}$ g/cm³). Das quantitative Bedürfnis an Vitamin B_{12} liegt bei $\sim 10^{-10}$ g/cm³. (Science [Washington] 127, 147 [1958]). — Mö. (Rd 86)

¹⁾ J. E. Ford u. S. H. Hutner, Vitamins and Hormones 13, 101 [1955].