

## Das System Jodstickstoff/Ammoniak

Von Doz. Dr. J. JANDER

und Dipl.-Chem. EHRENFRIED SCHMID †

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.  
Anorganische Abteilung

Wir haben Suspensionen von Jodstickstoff in flüssigem Ammoniak bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-30^{\circ}\text{C}$  tensimetrisch abgebaut und den Bodenkörper bei den sich ergebenden sprunghaften Dampfdruckverkleinerungen analysiert. Diese Untersuchungen zeigten, daß von den in der Literatur beschriebenen Jodstickstoff-ammoniakaten  $\text{NJ}_3 \cdot 12 \text{NH}_3^{1)}$ ,  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3^{1, 2)}$ ,  $\text{NJ}_3 \cdot 2 \text{NH}_3^{1, 2)}$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3^{3)}$  nur das grüne  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und das braunrote  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  als besondere Phasen existieren. Das  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  besitzt – abweichend von einer Angabe von C. Hugot<sup>2)</sup> – bei  $-30^{\circ}\text{C}$  einen Dampfdruck von etwa 170 Torr.

Debye-Scherrer-Aufnahmen unterhalb  $-25^{\circ}\text{C}$  bestätigen diesen Befund. Präparate der Zusammensetzung  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  zeigen deutlich voneinander verschiedene und stets reproduzierbare Diagramme, während Proben mit Zusammensetzungen zwischen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  entweder die Linien beider Stoffe oder nur diejenigen des  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  (diese treten stets stärker auf als diejenigen des  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ ), niemals aber neue Linien zeigen.

Ein frisch aus Jod und flüssigem Ammoniak hergestelltes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  besteht aus hauchdünnen Kristallblättchen und zeigt das dem  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  eigentümliche Röntgendiagramm nur sehr schwach; zusätzlich treten aber einige breite, sehr diffuse Ringe in immer größer werdendem Abstand und mit schnell abnehmender Intensität auf. Die Ringe lassen sich mit 001, 002, 003 usw. indizieren und liefern einen bevorzugt auftretenden Abstand von etwa 5 kX. Bei 1–3-tägigem Stehenlassen des Präparates unter siedendem flüssigen Ammoniak werden die Kristallblättchen größer und schwerer, die diffusen Ringe verschwinden allmählich und das Diagramm des  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  tritt stärker hervor. – Wir deuten diese Erscheinung so, daß beim Abfüllen des frisch hergestellten  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in das Markröhrchen die Blättchen – unorientiert in Bezug auf a- und b-Achse, nur in Bezug auf die c-Achse orientiert – aufeinandergeschichtet werden. Beim Stehenlassen unter siedendem Ammoniak ordnen sich dann die Blättchen auch in Richtung der a- und b-Achse und wachsen zusammen, so daß im Markröhrchen eine durch Schichtung hervorgerufene Ordnung gegenüber der Kristallordnung nicht mehr ins Gewicht fällt. – Die Experimente und ihre Deutung machen das Vorliegen eines Schichtgitters beim  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  sehr wahrscheinlich. Daß ein solches auch beim  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  vorliegt, darf man wegen der Unveränderlichkeit der Kristallform beim Übergang von  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  zu  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  vielleicht vermuten.

Die gesättigten Lösungen von  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in flüssigem Ammoniak – bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sehr verdünnt und blaßgelb, bei  $+20^{\circ}\text{C}$  unter Druck sehr viel konzentrierter und braunrot – zersetzen sich – je wärmer, desto schneller – unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{J}$ . Ist dagegen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  vollkommen frei von flüssigem Ammoniak, so zersetzt es sich bis mindestens  $-25^{\circ}\text{C}$  heraus nicht. Daher liegt die Vermutung nahe, daß gelöstes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  in einer anderen, leichter zersetzlichen Form vorliegt als kristallisiertes  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ . Hinweise auf eine solche Form liegen in der Beobachtung, daß beim schnellen Eindunsten von auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gehaltenen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ -Lösungen und beim Abschrecken von auf  $+20^{\circ}\text{C}$  gehaltenen  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ -Lösungen mit flüssiger Luft ein roter Stoff ausfällt, der sich erst im Verlaufe etwa 1 h in das grüne  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$  umwandelt.

Herrn Prof. Dr. G. Brauer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie danken wir herzlich für finanzielle und apparative Unterstützung.

Eingegangen am 5. November 1958 [Z 706]

<sup>1)</sup> O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3028 [1900]. – <sup>2)</sup> C. Hugot, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 130, 507 [1900]; Ann. Chim. Physique (7) 21, 26 [1900]. – <sup>3)</sup> R. Bunsen, Liebig's Ann. Chem. 84, 1 [1852]; F. D. Chattaway u. K. J. P. Orton, Am. chem. J. 24, 344 [1900].

## Aminosäuren im Branntweinessig

Von Prof. Dr. K. G. BERGNER und H. PETRI

Chemische Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart

In einem aus genau bekannten, eiweiß- und aminosäure-freien Ausgangsstoffen hergestellten Spritessig (I) konnten wir papierchromatographisch 18 Aminosäuren nachweisen. Der Essig wurde zur Verhinderung der Maillard-Reaktion bei  $< 1 \text{ mm Hg}$  konzentriert und die Aminosäuren mittels Adsorption an einem Kat-

ionen-, danach an einem Anionen-Austauscher von den in großem Überschuß vorhandenen Begleitstoffen abgetrennt. Alle gefundenen Aminosäuren, mit Ausnahme der  $\gamma$ -Aminobuttersäure, konnten auch in den zur Herstellung des Essigs verwendeten Submers-Essigbakterien<sup>1)</sup> ebenso wie in Orléans-Bakterien nachgewiesen werden.

Aminosäure	Submers-Branntweinessig	Submers-Essigbakterien (2 Proben v. versch. Substraten)	Orléans-Bakterien
Alanin .....	+	+	+
Arginin .....	+	+	+
Asparaginsäure*)	+	+	+
$\alpha$ -Aminobuttersäure .....	0	0	0
$\gamma$ -Aminobuttersäure .....	+	0	0
Cystin .....	+	+	+
Glutaminsäure*)	+	+	+
Glycin .....	+	+	+
Histidin .....	+	+	+
Isoleucin .....	+	+	+
Leucin .....	+	+	+
Lysin .....	+	+	+
Methionin .....	+	+	+
Phenylalanin ...	+	+	+
Prolin .....	+	+	+
Serin .....	+	+	+
Threonin .....	+	+	+
Tryptophan ....	(?)	+	+
Tyrosin .....	+	+	+
Valin .....	+	+	+
Citrullin .....	0	0	0
$\alpha$ -, $\epsilon$ -Diaminopimelinsäure ..	0	0	0

\*) Möglicherweise z. T. als Amid vorliegend.

Zur Ermittlung der sehr geringen Gesamt-Aminosäuremenge im Spritessig wurden die wie oben isolierten Aminosäuren kolorimetrisch nach Spier und Pascher<sup>2)</sup> als Kupferkomplexe bestimmt. Der Gesamtaminosäure-Gehalt verschiedener Spritessige, darunter auch solcher aus dem Handel, betrug zwischen 3,1 und 11,4 mg/l. Er steigt mit der Lagerzeit auf den Bakterien und ist von der Herstellung abhängig.

Die einzelnen Aminosäuren wurden an Hand von Vergleichs-chromatogrammen halbquantitativ bestimmt. Im Spritessig I sind am reichlichsten vorhanden: Prolin, Alanin, Glycin, Asparaginsäure und Glutaminsäure. Auch Phenylalanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Lysin, Arginin und Threonin liegen in größerer Menge vor, während Tyrosin und Histidin deutlich weniger vorkommen.  $\gamma$ -Aminobuttersäure, Methionin und Cystin sind nur sehr wenig vorhanden. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Aminosäuren in den Submers-Essigbakterien entsprechen weitgehend denen im Spritessig. Somit dürften die in ihm enthaltenen Aminosäuren vorwiegend Autolyseprodukte der Bakterien sein.

Zur Unterscheidung von Gärungs- und Essenzessig wird vorgeschlagen, die Aminosäuren durch Extraktion aus dem Essig-extrakt mit salzsäurehaltigem Aceton von störenden Substanzen abzutrennen und sowohl die Gesamt-Aminosäuren, wie speziell Prolin, im Rundfilterchromatogramm nachzuweisen.

Eingegangen am 25. November 1958 [Z 709]

<sup>1)</sup> Nach Mitteilung von Dr. F. Martens, Bonn, dem wir, ebenso wie dem Verband der Deutschen Essigindustrie e.V., auch an dieser Stelle herzlich danken, von Frateur als zur *xylinum*- bzw. *suboxydans*-Gruppe gehörend bezeichnet, wobei aber nicht immer alle Eigenschaften einheitlich auftraten. – <sup>2)</sup> H. W. Spier u. G. Pascher, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 296, 147 [1954].

## Einfaches Herstellungsverfahren für Alkylborsäureester

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

H. Meerwein und H. Sönke<sup>1)</sup> berichteten, daß Bortriäthyl und Borsäureester nicht miteinander reagieren. Diese Versuche sind vermutlich bei zu tiefer Temperatur vorgenommen worden; denn die Herstellung von Alkylborsäureestern aus Bortrialkylen und Borsäureestern durch Komproportionierung verläuft unter bestimmten Bedingungen quantitativ.