

Zur qualitativen Prüfung auf chlor-haltige Substanzen hat sich folgendes sehr einfache Verfahren bewährt: Der aus der Wärmeleitfähigkeitszelle austretende Wasserstoffstrom wird, ähnlich wie beim Scott-Detektor, durch eine 8 cm lange Injektionsnadel aus VA-Stahl geleitet und angezündet. Eine in die Flamme gehaltene Kupferspirale, die zusätzlich von der Sparflamme eines Bunsenbrenners berührt wird, zeigt geringste Mengen Cl-haltiger Substanzen durch Grünfärbung der Flamme an. Für die Zuordnung unbekannter Komponenten ist diese Art der Beilstein-Probe von großem Wert, z. B. wenn in einem Benzin-Gemisch aus 20–30 Komponenten nur die chlorhaltigen Bestandteile bestimmt werden sollen. Diese können dann mit relativ geringem Arbeitsaufwand an Hand der Zuordnungstabellen identifiziert oder auch in einem zweiten Versuch isoliert werden.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die genannten Arbeitsbedingungen nicht für alle Trennprobleme aus dem Kreis der angeführten Substanzen (Tabelle 1) in gleicher Weise

egeeignet sind. Zur Bestimmung geringer Konzentrationen relativ hochsiedender Komponenten eignen sich oft kürzere Säulen trotz ihres schlechteren Trenneffektes besser, weil die Retentionszeiten kürzer und die Zonen enger werden. Die gleiche Wirkung läßt sich oft durch Erhöhung der Arbeitstemperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit erzielen, natürlich immer auf Kosten der Trennschärfe. Bei extremen Mischungsverhältnissen eng benachbarter Komponenten muß die Säule dagegen verlängert werden.

Für die Herstellung von Hexaäthylenglykol-dimethyläther sei Dr. Vester, Farbwerke Hoechst A.-G., Werk Gendorf, gedankt. Für die Hilfe bei den Messungen danke ich H. W. Záhorszky.

Eingegangen am 13. November 1958 [A 925]

Zuschriften

Alkyl-silylnitrate

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Eine Suspension von fein gepulvertem, trockenem Silbernitrat in absolutem Tetrahydrofuran reagiert mit langsam zugegebenem Trimethylchlorsilan bei $\sim 10^\circ\text{C}$ in ganz schwach exothermer Reaktion unter Bildung von Silberchlorid. Eine Aufarbeitung der überstehenden Lösung nach Filtration unter Feuchtigkeitsauschluß liefert gleichzeitig geringe Mengen eines farblosen Destillats vom $K_p \sim 40^\circ\text{C}$. Das nach Gl. 1 entstandene Trimethyl-



silylnitrat (I) entwickelt auch ohne Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur langsam immer mehr braune Stickoxyde, um schließlich ganz zu zerfallen:



Da dieser Zerfall auch bei der Destillation bereits abläuft, liegen die Ausbeuten sehr tief; nur bei raschem Arbeiten gelingt es, I zu isolieren.

Noch instabiler ist ein Dimethyl-silyldinitrat $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NO}_2)_2$ (II) das wir durch analoge Reaktion aus Dimethyl-dichlorsilan als kurzlebige farblose Flüssigkeit darstellten. II zerfällt bereits bei 0°C exotherm zu Stickoxyden und Silicon, was ein Zerspringen geschlossener Gefäße verursachen kann. II war nicht unzersetzt destillierbar.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 745]

Orthovanadinsäureester des Trimethylsilanol

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

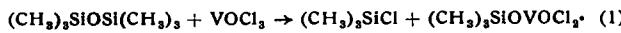
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben drei Trimethylsilyl-vanadate hergestellt (vgl. Tab. 1).

	Mol.-Gew.	Fp	Kp	mm	Farbe	Brech.-Index
VOCl_3	173,32	-77 °C	124 °C	760	gelb	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOCl}_3$ (I)	227,03	-39 °C	35–36 °C	1,0	gelb	$n_{20}^D = 1,5186$
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{VOCl}$ (II)	280,73	—	53 °C	1,1	hellgelb	—
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{VO}$ (III)	334,44	-18 °C	100 °C	9,5	farblos	$n_{18}^D = 1,4578$

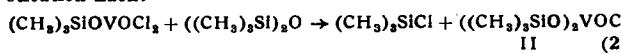
Tabelle 1

Vanadinoxychlorid reagiert mit wasserfreiem, siedendem Hexamethyldisiloxan unter Bildung von Trimethylchlorsilan und I.



I

Wird die Reaktion nach erneutem Zusatz von Siloxan bei 100°C weitergeführt, so ist im Laufe eines Tages auch die Zweitsubstitution nach:

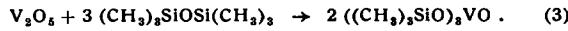


zu ca. 50 % abgelaufen. Das nun nach dem Abziehen von Chlor-silan und Siloxan hinterbleibende Gemisch von I und II ist durch

Destillation nur schwer trennbar, da sich II bereits bei $> 60^\circ\text{C}$ unter Disproportionierung und Abspaltung von Trimethylchlorsilan, Siloxan und VOCl_3 zersetzt und nur schwer rein zu erhalten ist. Es hinterbleibt ein rotbraunes Polymeres. I und II sind gelbe bzw. hellgelbe Flüssigkeiten, die sich schon mit Spuren Luftfeuchtigkeit intensiv rot färben und unter Bildung von Chlorwasserstoff, Siloxan und Polyvanadinsäuren zerfallen.

III bildet sich beim Eintropfen von Trimethylchlorsilan in eine Suspension von Silberorthovanadat in Methylenchlorid oder Benzol bei $8–10^\circ\text{C}$. Der Bodenkörper von Silbervanadat wandelt sich zu fast 90 % in Silberchlorid um.

In langsamer heterogener Reaktion entsteht III aus V_2O_5 und siedendem Hexamethyl-disiloxan nach:



Die Ausbeuten liegen (60 h bei 100°C) unter 10 %.

III ist farblos, färbt sich aber mit Spuren Feuchtigkeit sofort tief rot.

I, II und III lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln. Von Alkoholen werden sie augenblicklich zu Alkoxy-silanen und intensivroten Polyvanadinsäuren zersetzt.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 748]

Chlor und Graphit

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB
und Dr. K. KIRMREUTHER*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Während Fluor mit Graphit leicht¹⁾ und Brom langsam²⁾ reagiert, was sich auch in der katalytischen Wirkung der Kohle auf Bromierungen äußert³⁾, ist die Darstellung eines Chlorgraphits schwieriger und seine Beständigkeit auf tiefe Temperaturen beschränkt⁴⁾. Dies gilt auch für unsere Versuche, die an einer Bemerkung von Juza⁴⁾ anschließen, wonach die „Bromrestverbindung“ Chlor leichter aufnehme. Wir ließen Chlor auf einen schon durch vorherige Bildung von Bromgraphit⁵⁾ oder von FeCl_3 -Graphit⁵⁾ aufgelockerten Naturgraphit (Kropfmühl) einwirken. Hierzu behandelten wir ihn in Pulverform bei Zimmertemperatur mit Brom-Dampf bzw. erhitzen ihn im Einschlußrohr mit FeCl_3 , beides 12–48 h, und überzeugten uns, daß Bromgraphit bzw. FeCl_3 -Graphit entstanden war. Diese Präparate wurden 4 h bei 450°C im Chlor-Strom erhitzt (Bromgraphit) bzw. im Chlor-Strom auf Temperaturen zwischen 100 und 600°C gebracht (FeCl_3 -Graphit). In beiden Fällen wurde, wie nach⁴⁾ zu erwarten, nur das Graphit-Diagramm erhalten, sowohl in direkten Debye-Scherrer- wie in Röntgenaufnahmen ($\text{FeK}\alpha$, zuweilen $\text{CrK}\alpha$, Kamera-Durchmesser 57,3 mm, 14 mA, 90 min). Es bildet sich also kein beständiger Chlor-Graphit. Analytisch konnten allenfalls 4 Gewichtsprozent Chlor (1,4 Atom-%) im Graphit gefunden werden.

Hingegen trat reproduzierbar eine andere interessante Erscheinung auf: Während der ursprüngliche Graphit und auch ein zur Verschärfung der Linien mit Benzol carburierter Graphit ein Gemisch der hexagonalen und der rhomboedrischen Modifikation darstellt, nämlich⁶⁾ (101)rhomb. zwischen (200)hex. und (111)-hex. sowie (102)rhomb. zwischen (111)hex. und (202)hex. aufweist, sind nach der geschilderten Behandlung die rhomboedri-

schen Interferenzen vollständig verschwunden und der Graphit rein hexagonal geworden. *Hofmann* und *Böhm*⁶⁾ berichten ähnliches für den zersetzen FeCl₃-Graphit, aber nicht für Brom-Graphit. Der Unterschied zwischen den beiden Formen besteht in der Schichtenfolge, die bei der hexagonalen Form ABAB, bei der rhomboedrischen ABCABC lautet. Was bei der Einlagerung von Brom und Eisenchlorid während der Dehnung der Schichtabstände aus der Schichtenfolge wird, ist nicht untersucht; nach Verdrängung des Broms durch Chlor aber, welches nicht im Gitter bleibt, schnappen offenbar die Schichten in die hexagonale Stapel-

lage ein. Diese dürfte die stabilere sein, zumal die rhomboedrische nach⁶⁾ durch Mahlen erzwungen werden kann.

Eingegangen am 19. Februar 1959 [Z 746]

* Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. —¹⁾ O. Ruff u. O. Bretschneider, Z. anorg. allg. Chem. 217, 1 [1934]. —²⁾ W. Rüdorff, ebenda 245, 383 [1941]. —³⁾ G.-M. Schwab u. F. Lober, Z. physik. Chem. A 186, 321 [1940]. —⁴⁾ R. Juzo, Z. anorg. allg. Chem. 292, 34, 46 [1957]. —⁵⁾ W. Rüdorff u. G. Schwarz, ebenda 245, 121 [1940]. —⁶⁾ H. Lipschitz u. A. R. Stokes, Proc. Roy. Soc. 181, 93 [1942]. — U. Hofmann u. H. P. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. 278, 58 [1955]. — O. Hauser, Z. physik. Chem. [Leipzig] 209, 335 [1958].

Versammlungsberichte

5. Hanauer UV-Tagung

Hanau, 9. und 10. Januar 1959

Aus den Vorträgen:

H. ENGELHARD, Göttingen: *Vorgänge der Strahlenwirkung auf biologische Systeme.*

Bei der Strahlendenaturierung von Serum-Proteinen kann man temperaturunabhängige Primärvorgänge von temperatur-abhängigen Folgereaktionen unterscheiden. Diese letzteren sind milieu-abhängig. Sie können durch Anwesenheit von Ionen verstärkt und durch die Zugabe von Schutzstoffen (z. B. Cystein) gebremst werden, die auch nach der Bestrahlung zugesetzt werden können, wenn Bestrahlung und Zugabe bei etwa 0 °C geschehen.

An Hefe zeigen die Grundvorgänge der Sprossung und des Mineralstoffwechsels eine gleichartige, jedoch verschieden empfindliche Abhängigkeit von der Strahlendosis, während sich die Größe völlig abweichend verhält.

R. HELMKE, Berlin: *Über die Wirkung gleichzeitiger Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängengebieten auf Bakterien und über einige Möglichkeiten, bei der Bakterien-Inaktivierung die Zahl der inaktivierten Bakterien zu erhöhen.*

Bei der Ultraviolettaaktivierung der Bakterien durch die Wellenlänge 2537 Å wird durch gleichzeitige, zusätzliche Infrarotsstrahlung die Zahl der inaktivierten Bakterien erhöht, durch gleichzeitige, zusätzliche Bestrahlung mit der Wellenlänge 3650 Å erniedrigt. Gleichzeitige, zusätzliche Bestrahlung mit der Wellenlänge 4358 Å oder mit Rotlicht gab keine zusätzliche Änderung.

Die Zahl der inaktivierten Bakterien bei der Ultraviolettaaktivierung wird weiter erhöht durch Protahierung und Fraktionierung der Dosis, wenn die Verabreichung der Gesamtdosis eine so lange Zeit in Anspruch nimmt, daß eine möglichst große Anzahl der Bakterien währenddessen in ein strahlenempfindliches Entwicklungsstadium gelangt.

Die zahlenmäßig stärkere Wirkung einer Dosis-Fraktionierung zeigt sich unter den gleichen zeitlichen Bedingungen der Verabreichung der Gesamtdosis auch bei der mechanischen Inaktivierung.

P. WELS, Greifswald: *Neue Untersuchungen über die Reduktionswirkung der belichteten Haut.*

Methaemoglobin wird von der UV-belichteten Haut wesentlich schneller reduziert als von der unbelichteten. Diese durch Licht beschleunigte Reduktionswirkung der Haut haftet an der sulfhydryl-haltigen Keimschicht. Die Beschleunigung durch das Quarzlamppenlicht ist auch nach Abfilterung der kurzweligen Spektralanteile nachweisbar.

H. DALIBOR, Greifswald: *Die Reduktion von Methaemoglobin durch UV.*

Die Wirksamkeit des Quarzlamppenlichtes bei der Reduktion des Methaemoglobins ist nicht nur in Gegenwart des Hautsulfhydryls oder isolierter Sulphydryl-Körper möglich, sondern das Methaemoglobin wird auch durch das Licht allein reduziert, wie schon die alten Arbeiten Hasselbachs zeigen. Diese Reduktionswirkung ist jedoch auf den kurzweligen Anteil des Quarzlamppenlichtes beschränkt. Am Mechanismus dieses Vorganges ist wahrscheinlich das Wasser beteiligt, das durch Aufnahme der Lichtenergie ein Reduktionsvermögen gewinnt.

E. SEIDL, Dortmund: *Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf den Kohlenhydrat- und Phosphat-Stoffwechsel beim Menschen.*

Durch eine Serie von acht UV-Bestrahlungen innerhalb von acht Wochen wird beim gesunden Erwachsenen nur dann eine Steigerung der Leistungsfähigkeit (größere Leistung am Fahrradergometer bei gleicher Kreislaufbelastung) und eine Verbesserung

der Kraftzunahme der Skelettmuskulatur im spezifischen Muskeltraining erzielt, wenn durch die Bestrahlung ein Erythem gesetzt wurde. Die Bestrahlungswirkung kommt vorübergehend nicht zur Wirkung, wenn gleichzeitig Vitamin D₃ in einer Dosierung von 400000 i. E. Vitamin-D₃-Vigantol innerhalb von 8 Wochen per os verabfolgt wird. Der Blut-Calcium-Spiegel bleibt auch nach der geschilderten Behandlung mit Werten von 10,1 ± 0,3 (zweifacher mittlerer Fehler) im Rahmen der physiologischen Schwankungsbreite.

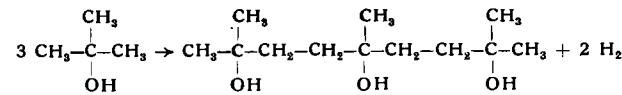
Es wurde vermutet, daß die Interferenz zwischen UV-Wirkung und Vitamin-D₃-Wirkung über die Beeinflussung der Phosphorylierungsvorgänge bei der Glykolyse zustande kommen könnte. Bei zwei Versuchspersonen konnte gezeigt werden, daß die Ausscheidung der 17,21-Dihydroxy-20-keto-steroids durch UV-Bestrahlung signifikant (dreifacher mittlerer Fehler) erhöht und der respiratorische Quotient im gleichen Zeitraum erniedrigt wird. Dies deutet auf eine Verringerung des Kohlenhydrat-Abbaues hin und geht parallel mit der bekannten Wirkung der „Glucocorticoide“.

Die papierchromatographische Bestimmung von vier Fraktionen des säurelöslichen Phosphates im Blut (anorganisches Phosphat, 2,3-Diphosphoglycerinsäure, 1,6-Fructose-diphosphat und Adenosin-triphosphat) ergab, daß als Spätwirkung der UV-Bestrahlung der Verringering des Adenosin-triphosphat-Gehaltes eine Erhöhung des 1,6-Fructose-diphosphat- und des 2,3-Diphosphoglycerinsäure-Spiegels gegenüberstand. Das anorganische Phosphat blieb unverändert.

K. PFORDTE, Halle/Saale: *UV-Dehydrierungen.*

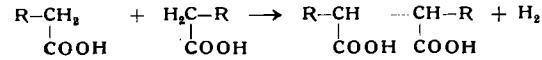
Bei Bestrahlung mit dem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners unter Stickstoff und bei Temperaturen unter dem Siedepunkt zeigte eine Reihe von Substanzklassen einen einheitlichen Reaktionsmechanismus: zwei oder mehrere Moleküle lagerten sich unter intermolekularer Dehydrierung zusammen.

Prim., sek. und tert. Alkohole liefern so bis zu 15 % α -Diole bzw. Triole. Tert. Butanol trimerisierte sich:



Bei der UV-Bestrahlung primärer Alkohole konnten in einigen Fällen cis-(meso-) und trans-(D,L)-Diole isoliert werden. Die UV-Bestrahlung der Aldehyde führte (neben einer Photolyse zu gasförmigen Produkten) unter intermolekularer Dehydrierung zu α -Diketonen. Daneben entstanden trimere Verbindungen, deren Struktur noch unbekannt ist.

Die UV-Bestrahlung aliphatischer Monocarbonsäuren ergab in der normalen Reihe definierte Produkte nach dem gleichen Reaktionsmechanismus:



In der Iso-Reihe fand starke Photolyse statt (harzartige, undefinierte Gemische).

Die Untersuchung der UV-Bestrahlungsprodukte aliphatischer Äther ist noch nicht abgeschlossen. Aus Dioxan-(1,4) wurden in guten Ausbeuten cis- und trans-Dioxanyldioxane erhalten, die nur durch intermolekulare Dehydrierung entstanden sein können.

Bei der UV-Bestrahlung prim. aliphatischer Amine entstand ein Gemisch prim., sek. und tert. Amine, das nicht getrennt wer-