

Anscheinend findet nur eine geringe Wechselwirkung mit dem Träger des Austauschers statt und die Trennung dürfte primär entsprechend der Nettoladung der einzelnen Peptide eintreten. Besonders hervorzuheben ist, daß auch Tryptophan und Cystein-peptide gefaßt werden sowie mittlere Peptide bei guter Selektivität rein anfallen. Dies ist insofern von Bedeutung, als mittlere Peptide in Säulen bisher

nur schlecht zu trennen waren. Die Isolierung von Peptiden mit 30 bis 70 Aminosäure-Resten ist wichtig, da sie bezüglich der Ermittlung der Gesamtstruktur eine Schlüsselstellung einnehmen. Ein typisches Extinktionsdiagramm von oxydiertem Humanhämoglobin ist in Abb. 8 wiedergegeben. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß ein direkter methodischer Anschluß an die beiden weiteren Methoden zur Trennung natürlicher Peptide, nämlich die Verteilungschromatographie und Hochspannungselektrophorese gegeben ist. K. Hilse und G. Braunitzer gelang so eine quantitative Vermessung und Zuordnung der tryptischen Peptide aus Humanhämoglobin, womit sich bereits die ersten Abrisse der chemischen Struktur des Proteins des menschlichen Hämoglobins ergeben^{17, 18).}

Eingegangen am 17. Dezember 1959

[A 27]

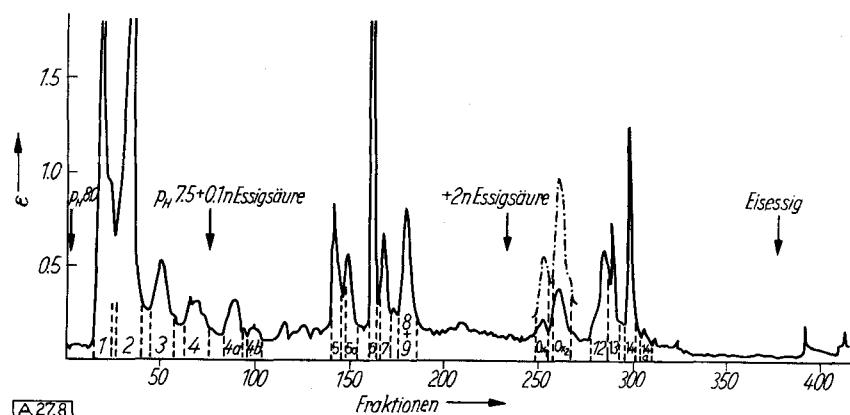


Abb. 8. Die Analyse der tryptischen Peptide aus Humanhämoglobin A. Säule: Dowex 1×2, im Acetat-Cyclus. Verwendet wurden Collidin/Pyridin-Acetatpuffer. 60 μ Mol Protein Fraktion je 20 cm³

¹⁷⁾ K. Hilse u. G. Braunitzer, Z. Naturforsch. 14b, 603 [1959].

¹⁸⁾ K. Hilse u. G. Braunitzer, ebenda 14b, 604 [1959].

Dielektrische Untersuchungen an Molekularsieben

Von Dipl.-Chem. F. OEHME*

Institut zur Entwicklung chemisch-physikalischer Analysenmethoden, Weilheim/Obb.

Linde-Molekularsiebe bilden mit Nichteletrolyt-Molekülen Käfig-Einschlußverbindungen. Die Möglichkeit eines Einschlusses wird maßgeblich durch den Moleküldurchmesser bestimmt. In Ermangelung gesicherter thermodynamischer Daten kann die von Debye definierte Relaxationszeit τ als relatives Maß für den Molekülradius verwendet werden, soweit es sich um Moleküle näherungsweise kugelförmiger (geknäuelter) Gestalt mit starr eingebauten Dipolen handelt. Eine Übertragung der Eyring'schen Theorie auf das eingeschlossene, rotationsgehemmte Molekül läßt aus der Verschiebung des Gebietes anomaler dielektrischer Dispersion eine Berechnung der Adsorptionsenthalpie zu.

1. Aufbau von Molekularsieben

Molekularsiebe sind Silicate von Zeolith-Struktur. Sie weisen im Kristallgitter „Käfige“ auf, welche über „Poren“ definierten Durchmessers zugängig sind. So zeigt Abb. 1 die Käfigstruktur eines Natrium-aluminium-silicats¹⁾, das als „Linde-Molekularsieb Type 4 A“ technisch hergestellt wird²⁾.

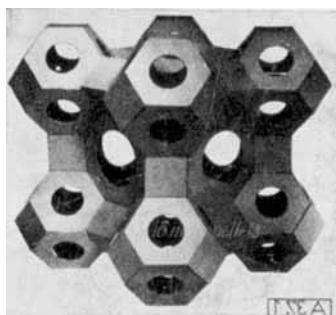


Abbildung 1
Käfigstruktur
eines Na-Al-
Zeoliths
(Linde-
Molekularsieb
4 Å¹⁾)

Der röntgenographisch bestimmte Durchmesser der Poren zu den kleineren β -Käfigen beträgt $4,2 \pm 0,2$ Å. Da dieses Silicat, wie alle Zeolithe, zum Ionenaustausch befähigt ist und die austausch-

baren Natrium-Ionen innerhalb eines β -Käfigs liegen, kann man den Poredurchmesser aus der Größe der eintauschbaren Ionen abschätzen. So werden nach Barrer und Meier¹⁾ Lithium-, Kalium-, Silber-, Thallium-, Calcium- und Strontium-Ionen glatt ausgetauscht. Bei den großvolumigen Alkylammonium-Ionen wird zwar noch das $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ -Ion (Ionenradius $a = 2,25$ Å), dagegen nicht mehr das $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion (Ionenradius $a = 2,4$ Å) ausgetauscht, in guter Übereinstimmung mit dem röntgenographisch gefundenen Poredurchmesser.

Abb. 2 zeigt den Gitteraufbau eines Chabasits³⁾. Der mittlere Durchmesser der achteckigen Poren wurde röntgenographisch zu 3,9 Å bestimmt.

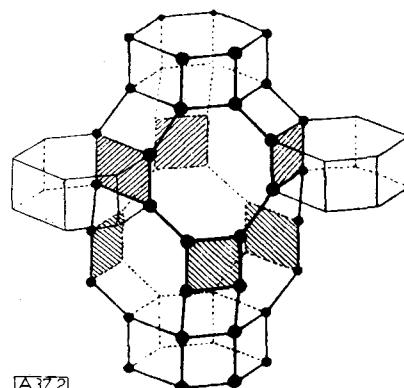


Abbildung 2. Käfigstruktur von Chabasit³⁾

*) Nach einem Kurzvortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München am 5. Sept. 1959.

¹⁾ R. M. Barrer u. W. M. Meier, Trans. Faraday Soc. 54, 1074 [1958].

²⁾ Formblatt 8605 A der Linde Company, New York 17, USA.

³⁾ L. S. Dent u. J. V. Smith, Nature [London] 181, 1794 [1958].

Nach Angaben des Linde-Departments⁴⁾ haben die handelsüblichen Molekularsieb-Typen die in Tabelle 1 zusammengestellten Porendurchmesser.

Sieb-Type	4 A	5 A	13 X
Porendurchmesser	3,2	4,2	8,5 Å
Zusammensetzung	Na-Al-	Ca-Al-	Na-Al-Silicat
Metalloxyd-Kieselsäure-Verhältnis	1:1:2	1:1:2	1:1:2,5

Tabelle 1. Zusammensetzung und Porendurchmesser verschiedener Linde-Molekularsiebe; nach⁴⁾

Diese Angaben weichen erheblich von den röntgenographischen und Austausch-Ergebnissen ab. Wir versuchten daher durch Adsorption von Nichteletktrolyt-Molekülen zumindest halbquantitative Aussagen über die Porendurchmesser verschiedener Siebtypen zu erhalten.

2. Dielektrische Messungen zur Prüfung des Adsorptionsvermögens

Die Arbeitstechnik wurde bereits beschrieben⁵⁾. Die auf ihr Adsorptionsverhalten zu prüfende Substanz wird zu 4 Volum-% in einem indifferenten, nicht adsorbierbaren Lösungsmittel gelöst und die Lösung auf das in einer chromatographischen Säule befindliche Sieb gebracht. Wenn als Lösungsmittel Benzol oder Xylol (Isomerengemisch) gewählt werden, kann die Adsorption durch eine bei der Säulenpassage auftretende Abnahme der Dielektrizitätskonstanten (DK) verfolgt werden. In erster Näherung ist die DK-Abnahme der Konzentration proportional, so daß auch quantitative Deutungen möglich werden. Das Adsorptionsverhalten kann durch ein Treppendiagramm der in Abb. 3 gezeigten Form veranschaulicht werden.

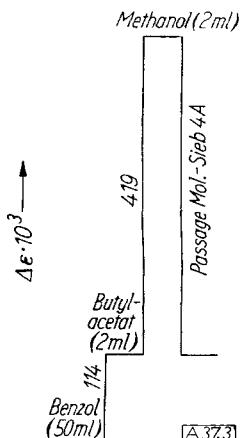


Abb. 3
Treppendiagramm zur Prüfung des Adsorptionsverhaltens durch DK-Messungen: Nach Zugabe von 2 ml Butylacetat zu 50 ml Benzol steigt ϵ um 0,114, nach Zugabe von 2 ml Methanol um weitere 0,419; nach Passieren des Molekularsiebes 4 A sinkt die DK der Mischung wieder auf den Wert für 50 ml Benzol + 2 ml Butylacetat ab, da das Methanol adsorbiert wurde. $\Delta \epsilon$ ist in erster Näherung der Konzentration proportional

Durch Temperaturvariation kann das Adsorptionsverhalten stark beeinflußt werden⁵⁾. Tabelle 2 zeigt die Adsorption niedermolekularer Substanzen an den Linde-Molekularsieben 4 A und 5 A bei Raumtemperatur und bei der

a) Adsorption bei Zimmertemperatur aus Benzol

Substanz (4 Vol.-%)	Sieb-Type	
	4 A	5 A
Wasser*)	100 %	100 %
Methanol	100 %	100 %
Äthanol	100 %	100 %
Acetaldehyd	100 %	100 %
Ameisensäure	100 %	100 %
Acetonitril	100 %	100 %
Propionaldehyd	92 %	100 %
Butyraldehyd	87 %	100 %
Propanol	32 %	100 %
Äthylibromid	0 %	100 %
n-Butanol	22 %	23 %
4-Methyl-pentandiol-(2.4)	0 %	0 %
Cyclohexanol	0 %	0 %
Cyclohexanon	0 %	0 %
Aceton	0 %	0 %
Pyridin	0 %	0 %
Methylacetat	0 %	0 %

*) aus Dioxan

⁴⁾ Analytic. Chem. 31, 42 A [1959].

⁵⁾ F. Oehme, Chemiker-Ztg. 83, 330 [1959].

b) Adsorption aus siedendem Xylol (Isomerengemisch)

Substanz (4 Vol.-%)	Sieb-Type	
	4 A	5 A
Propanol	100 %	100 %
Propionaldehyd	100 %	100 %
Butyraldehyd	100 %	100 %
Essigsäure	100 %	100 %
n-Butanol	45 %	100 %

4-Methyl-pentandiol-(2.4) und die in Teil a der Tabelle darauf folgenden Verbindungen werden auch hier nicht adsorbiert

Tabelle 2. Dielektrische Messung der Adsorption niedermolekularer Substanzen an Linde-Molekularsiebe der Typen 4 A und 5 A aus indifferenten Lösungsmitteln

Siedetemperatur von Xylol. Das Linde-Sieb 13 X konnte mangels eines geeigneten indifferenten Lösungsmittels noch nicht untersucht werden.

Auffallend ist, daß einige Substanzen, speziell aliphatische Hydroxy-Verbindungen, praktisch unabhängig von der Porenweite des Siebs partiell adsorbiert werden. Wir konnten noch nicht entscheiden, ob es sich hier um eine Oberflächenadsorption oder um die Aufnahme eines Teils der aliphatischen Kette durch die Pore in den Käfig („Längsadsorption“⁵⁾) handelt. Möglicherweise blockiert das im Sinne einer Käfigadsorption indifferenten Lösungsmittel die adsorptionsaktive Oberfläche, so daß dadurch in zahlreichen Fällen tatsächlich nur die Käfigadsorption getestet wird (über eine entsprechende Blockierung der Oberfläche von Harzaustauschern vgl.⁶⁾).

Die Meßgenauigkeit leicht flüchtiger Substanzen im Falle einer partiellen Adsorption ist nicht groß, da stets unvermeidliche Verdunstungsverluste auftreten.

In diesem Zusammenhang ist die Änderung der dielektrischen Eigenschaften bei der Beladung frisch ausgeheizter Molekularsiebe mit Wasser aus der Gasphase (Lagerung in einem Feuchtraum) interessant. Abb. 4 zeigt die DK-Änderung in Abhängigkeit vom Wassergehalt für eine Meßfrequenz von 2 MHz.

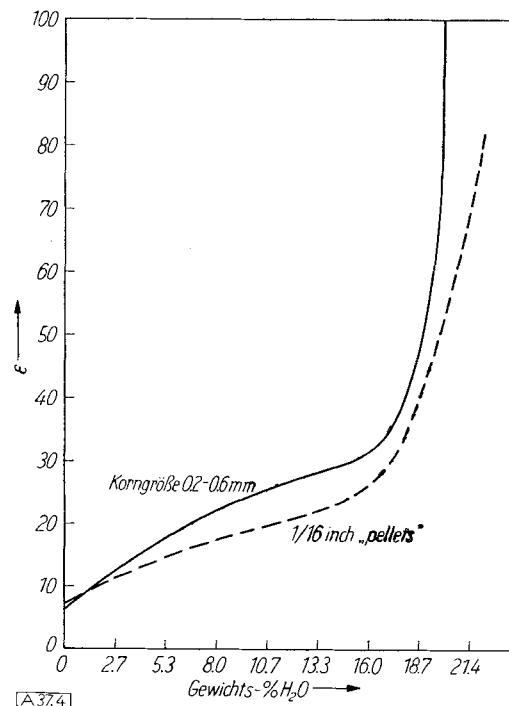


Abb. 4. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ eines Linde-Molekularsiebes 4 A von der Wasserdurchdringung. Die DK wurde aus den Werten des Pulver-Luft-Gemisches rechnerisch auf einen Füllfaktor von 100 % extrapoliert²³); Meßfrequenz: 2 MHz

⁶⁾ E. Blasius u. H. Pittack, Angew. Chem. 71, 445 [1959].

Auffallend sind zwei Erscheinungen:

1. Oberhalb eines Wassergehaltes von 16% nimmt die DK wesentlich stärker zu als unterhalb dieses „kritischen Wertes“;
2. die DK nimmt abnorm hohe Werte an.

Bei der ersten Beobachtung handelt es sich um einen Effekt, der auch bei der Wasserbeladung anderer Adsorptionsmittel zu beobachten ist. Es wurde verschiedentlich so gedeutet, daß im Gebiet des flachen DK-Anstieges das Wasser adsorptiv gebunden wird, während der steile Anstieg nach Überschreitung der Sättigungskapazität einem Gehalt an „freiem Wasser“ zuzuschreiben ist (vgl. z. B. die Arbeiten von *Deeg und Huber*⁷) über den „Anmachwasser-Gehalt“ von Tonen und von *Ebert*⁸) über H_2O -Adsorption an Aluminiumoxyd). *Muir*⁹) erklärt die Frequenzlage des Verlustmaximums bei Messungen dielektrischer Verluste ganz entsprechend durch die Ausbildung einer monomolekularen Sättigungsschicht und den Aufbau weiterer, weniger vollkommen orientierter und gebundener Schichten.

Inwieweit der flache Anstieg bis 16% Wasser einer Sättigung der Käfige mit Wasser, der steile Anstieg oberhalb 16% einer Beladung der äußeren Oberfläche entspricht, konnte noch nicht geklärt werden.

Die zweite Erscheinung der ungewöhnlich hohen DK führen wir auf das Verhalten eines wasserbeladenen Molekularsiebes als „inhomogenes Dielektrikum“ zurück. Die *Wagnersche Theorie*^{10,11}) inhomogener Dielektrika kann bei einer geschichteten Struktur leitender und nichtleitender Zonen Anomalitäten der beobachteten Art deuten. Zugleich muß in diesen Fällen ein neues Dispersionsgebiet auftreten. Aus Abb. 5 kann nun tatsächlich entnommen werden, wie bei Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der DK mit steigender Wasserbeladung des Molekularsiebes Dispersionserscheinungen zu beobachten sind.

Wir nehmen an, daß im Silicat-Gitter des Molekularsiebes die austauschbaren Ionen bei der Wasserbeladung eine

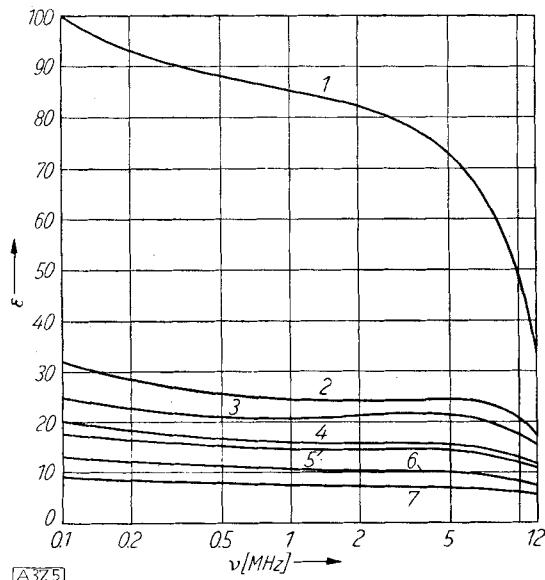


Abb. 5. Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ eines wasserhaltigen Linde-Molekularsiebes 4 A. Die Messungen wurden an der Handelsform (1/16 inch „pellets“) unter Extrapolation auf einen Füllfaktor von 100 % vorgenommen

Kurve 1: 22,0 % H_2O ; 2: 15,5 % H_2O ; 3: 11,7 % H_2O ; 4: 6,6 % H_2O ; 5: 5,8 % H_2O ; 6: 2,0 % H_2O ; 7: 0 % H_2O

⁷) *E. Deeg u. O. Huber*, Ber. dtsch. keram. Ges. 32, 261 [1955].

⁸) *G. Ebert*, Kolloid-Z. 161, 129 [1955].

⁹) *J. Muir*, Trans. Faraday Soc. 50, 249 [1954].

¹⁰) *K. W. Wagner*, in *H. Schering*: Isolierstoffe der Elektrotechnik, Berlin 1924.

¹¹) *H. Dünzer*, in *B. Rajewsky*: Ergebnisse der biophysikalischen Forschung, Leipzig 1938, Bd. 1, 191.

höhere Beweglichkeit und damit gegenüber dem eigentlichen Silicat-Gitter eine höhere Leitfähigkeit erhalten. Ähnliche Abnormitäten konnten wir auch bei einer Wasserbeladung anorganischer Dünge Salze feststellen; auch hier liegt eine Schichtung leitender und nichtleitender Zonen vor^{11a}).

Der Temperatureinfluß auf das Adsorptionsverhalten ist besonders markant im Falle des n-Butanols. Wahrscheinlich bewirkt die Temperatursteigerung eine Lockerung bestimmter sperriger Konstellationen des Butanol-Moleküls.

In diesem Zusammenhang ist der Einfluß von Mehrfachbindungen auf die Adsorptionsgeschwindigkeit von aliphatischen Alkoholen mit drei Kohlenstoff-Atomen interessant. So geht aus Abb. 6 hervor, daß der eine Dreifachbindung enthaltende Propargylalkohol am schnellsten, n-Propanol dagegen am langsamsten adsorbiert wird.

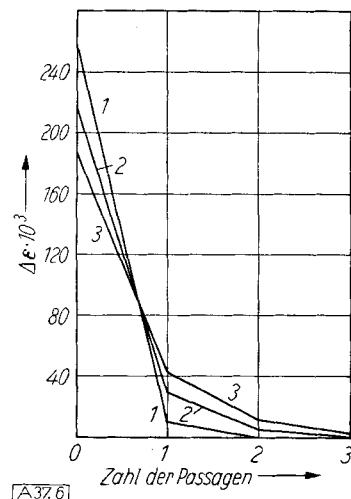


Abb. 6. Adsorptionsverhalten verschiedener C_3 -Alkohole (4 Vol.-% in Benzol) am Linde-Molekularsieb 5 A. $\Delta \epsilon$ dient als Maß der Konzentration. Kurve 1: Propargylalkohol; 2: Allylalkohol; 3: n-Propanol

Eine ähnliche Erhöhung der Adsorptionsneigung einer ungesättigten Verbindung im Vergleich zur gesättigten konnte *Lewis* auch für das System Äthan/Äthylen beobachten¹²).

Ferner interessiert im Hinblick auf Tabelle 2 die Frage nach einem Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit und dem Molekülradius. Die verschiedenen thermodynamischen Methoden liefern jedoch recht verschiedene Molekülradien, was wegen der erheblich abweichenden Versuchsbedingungen verständlich ist¹³). Andererseits weist die *Debyesche Theorie*¹⁴) auf einen Zusammenhang zwischen der dielektrischen Relaxationszeit τ und dem Molekülradius a hin:

$$(1) \quad \tau = \frac{4 \pi \eta^* a^3}{kT}$$

τ = dielektrische Relaxationszeit a = Molekülradius
 k = Boltzmann-Konstante η^* = innere Viskosität
 T = absolute Temperatur

Ursprünglich enthält die Relaxationsgleichung die „innere Viskosität“ im Hinblick auf die drehende Reibung eines kugelförmig gedachten Moleküls mit einem starr eingebauten Dipol. Mit bestimmten Bezugssubstanzen lassen sich empirische Korrekturfaktoren ermitteln, welche die Verwendung der experimentell zugänglichen makroskopischen Viskosität η erlauben¹⁵). Da diese Lösungsviskositäten aus

^{11a}) *F. Oehme*, Z. analyt. Chem. 167, 271 [1959].

¹²) *R. Lewis*, Ind. Engng. Chem. 42, 1319 [1950].

¹³) *H. A. Stuart*: Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

¹⁴) *P. Debye*: Polare Moleküle, S. Hirzel, Leipzig 1929.

¹⁵) *E. Fischer*, Physik. Z. 40, 645 [1938]; vgl. auch *F. H. Müller*, Ergebn. exakt. Naturwiss. 17, 164 [1938].

Literaturangaben nur unvollkommen entnommen werden können, stellten wir Vergleiche mit der Relaxationszeit τ an Stelle des Molekülradius a an. Werden dabei Relaxationszeiten gewählt, welche aus Messungen im Zentimeterwellen-gebiet errechnet wurden, so zeigt sich nach Abb. 7 für das Linde-Molekularsieb 5 Å ein enger Zusammenhang zwischen der Adsorbierbarkeit und der Relaxationszeit.

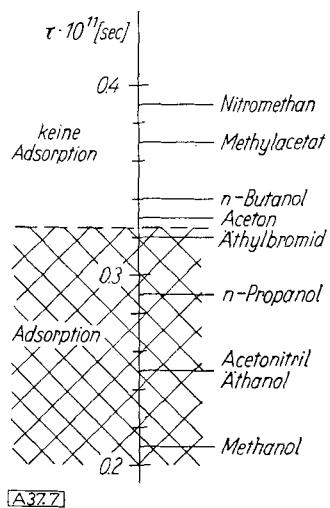


Abb. 7. Adsorptionsverhältnisse und Relaxationszeit (20°C) für niedermolekulare Substanzen. Adsorption an Sieb 5 Å aus 4-volumen-proz. Lösungen in Benzol (vgl. Tabelle 2)

Zugleich kann damit für die betrachteten Substanzen ausgesagt werden, daß sie praktisch starr eingegebauten Dipole aufweisen. Andernfalls würde die Relaxationszeit erheblich zu klein gemessen werden¹⁶⁾, und Abweichungen im Adsorptionsschema wären die Folge.

Im übrigen kann nach *Hill*¹⁷⁾ aus dem Gang der DK in der Nähe des Erstarrungspunktes auf das Vorliegen starrer oder im Molekül beweglicher Dipole geschlossen werden. Im ersten Fall sinkt die DK bei Erreichen des Erstarrungspunktes stark ab, während sie im zweiten Fall monoton über das Erstarrungsgebiet wegläuft.

3. Messungen im Dispersionsgebiet mit thermodynamischen Zielsetzungen

Die Debyesche Relaxationsbeziehung (1) läßt erkennen, daß mit einer Vergrößerung der Viscosität η^* auch eine Erhöhung der Relaxationszeit τ Hand in Hand gehen muß. Die Viscositätsverhöhung kann dabei als eine Rotationsbehinderung des Dipolmoleküls im elektrischen Wechselfeld betrachtet werden, so daß auch für ein in einem Molekülslieb eingeschlossenes Molekül die Beziehung Gültigkeit haben sollte.

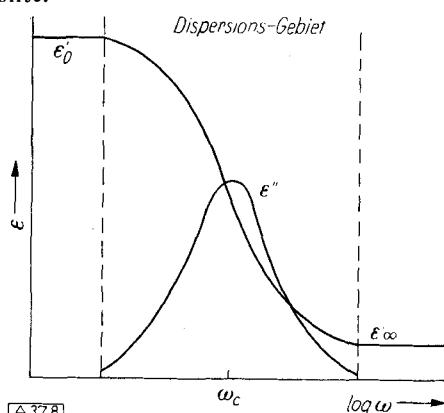


Abb. 8. Frequenzabhängigkeit des Realteiles (ϵ') und des Imaginärteiles (ϵ'') der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. ϵ' entspricht der üblicherweise gemessenen relativen DK, ϵ'' dem dielektrischen Adsorptionskoeffizienten

¹⁶⁾ E. Fischer, Z. Elektrochem. 53, 16 [1949].

¹⁷⁾ N. E. Hill, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 240, 101 [1957].

Die Relaxationszeit τ hängt nun mit der das Gebiet anomaler dielektrischer Dispersion kennzeichnenden kritischen Frequenz ω_c (vgl. Abb. 8) gemäß $\omega_c = 1/\tau$ zusammen. Mit zunehmender Relaxationszeit τ ist folglich eine Verschiebung von ω_c zu niederen Frequenzen hin zu erwarten. Wenn dabei ω_c selbst nicht erfaßt wird, kann aus einer einzigen Messung von ϵ'' bei der Frequenz ω im Dispersionsgebiet rechnerisch auf ω_c extrapoliert werden:

$$(2) \quad x^2 = \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)}{\epsilon''_0} + 1 = 0 \quad \text{mit } x = \omega/\omega_c$$

ϵ'_0 = quasistatische DK ω_c = kritische Frequenz
 $\epsilon'_\infty = n^2$ = optische DK ω = Meßfrequenz
 ϵ'' = dielektrischer Adsorptionskoeffizient

Es erscheint nun möglich, die dielektrischen Eigenschaften adsorbiert Moleküle vom Standpunkt der *Eyring*-schen Theorie des „chemical rate“¹⁸⁻²⁰⁾ zu deuten. *Eyring* folgert aus der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ , daß — ähnlich wie bei chemischen Reaktionen — das einzelne Molekül einen bestimmten Betrag an freier Energie aufweisen muß, bevor es im elektrischen Feld eine neue Orientierungslage einnehmen kann. Mit der freien Aktivierungsenergie ΔF der Dipolorientierung ergibt sich schließlich ein Zusammenhang mit der Relaxationszeit τ gemäß

$$(3) \quad \tau = \frac{h}{kT} e^{\Delta F/RT}$$

h = Plancksches Wirkungsquantum k = Boltzmann-Konstante
 R = Gaskonstante

Eigene Messungen ergaben, daß bei Adsorption niedermolekularer Substanzen (z. B. Methanol oder Propanol) durch die Molekularsieb-Typen 4 Å und 5 Å im Frequenzbereich von 40 Hz bis 30 MHz bei Temperaturen von 20 bis 100°C keine Dispersionserscheinungen zu beobachten waren. Die Bindung dieser Substanzen in den Käfigen des Siebes ist folglich so fest, daß die Dipole als völlig „eingefroren“ betrachtet werden müssen. Erst bei Übergang auf die Molekularsieb-Typen 13 X mit einem Porendurchmesser von etwa 9 Å (und einem entsprechend geräumigen Käfig) ließ sich bei Adsorption höherer aliphatischer Alkohole das Auftreten eines temperaturabhängigen Dispersionsgebietes feststellen (Tabelle 3).

kritische Frequenz	ω_c [Hz]
flüssig	$6,0 \cdot 10^8$
adsorbiert	$6,12 \cdot 10^2$ *)

*) Nach Gl. (2) aus dem Meßwert bei 600 Hz rechnerisch extrapoliert.

Tabelle 3. Dispersionsverhalten von 2-n-Butyl-octanol-(1) im flüssigen Zustand und nach Adsorption durch das Linde-Molekularsieb 13 X ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

Das Dispersionsgebiet von 2-n-Butyl-octanol-(1) im adsorbierten Zustand ist im Vergleich zur reinen Dipolflüssigkeit um sechs Zehnerpotenzen verschoben. Nach $\tau = 1/\omega_c$ ergibt sich für das adsorbierte Molekül eine Relaxationszeit $\tau = 1,63 \cdot 10^{-8}$ sec. Aus Gl. (3) errechnet sich die Aktivierungsenergie ΔF zu 13,3 kcal/mol. Dieser Energiebetrag entspricht etwa dem monomolekularen adsorbierten Molekülenschichten²¹⁾ und beweist, daß die 2-n-Butyl-octanol-Moleküle im Käfig des Siebes 13 X nur noch eine recht begrenzte Orientierungsmöglichkeit im elektrischen Wechselfeld aufweisen.

Bei Temperaturerhöhung wird, wie zu erwarten, das Dispersionsgebiet zu höheren Frequenzen verschoben

¹⁸⁾ H. Eyring: The Theory of Rate Process, New York 1941.

¹⁹⁾ H. Eyring, J. chem. Physics 4, 283 [1936]; 5, 113 [1937].

²⁰⁾ C. J. F. Böttcher: Theory of Electric Polarisation, Amsterdam 1952.

²¹⁾ G. Ebert, Arch. Sci. 12, 78 [1959].

(Abb. 9). Die freie Aktivierungsenergie nimmt leicht zu und errechnet sich für 50 °C mit $\omega_c = 1,84 \cdot 10^3$ Hz bzw. $\tau = 6,13 \cdot 10^{-4}$ sec zu $\Delta F = 14,7$ kcal/mol.

Diese Zunahme von ΔF ist verständlich, da ΔF nach $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ neben der Enthalpie ΔH noch einen Entropiebeitrag

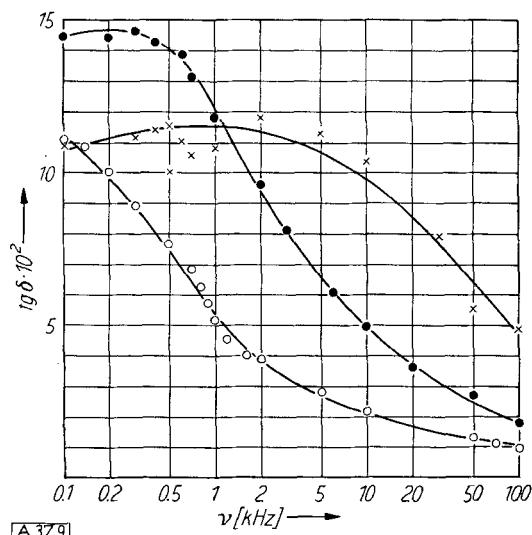


Abb. 9. Frequenzabhängigkeit des $\text{tg } \delta$ von 2-n-Butyl-octanol-1) nach Adsorption am Linde-Molekularsieb 13 X. Die Diagramme lassen ein Adsorptionsgebiet erkennen, welches mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschoben wird. $\circ = 20^\circ\text{C}$; $\bullet = 50^\circ\text{C}$; $\times = 80^\circ\text{C}$

Zuschriften

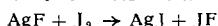
trans-1-Fluor-2-jod-cyclohexan durch Anlagerung von Jodmonofluorid an Cyclohexen

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT

und Dipl.-Chem. HASSO MEINERT

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Im Zusammenhang mit der Darstellung von Jodmonofluorid^{1,2)} wurde analog zu Umsetzungen von Birkenbach und Mitarb.³⁾ die Reaktion von Silberfluorid mit Jod in Acetonitril in Gegenwart von Cyclohexen bei ca. -8°C untersucht. Nach



gebildetes JF addiert sich, gemäß seinem polaren Bindungsscharakter, sofort an die olefinische Doppelbindung, wobei in 60 % Ausbeute das trans-1-Fluor-2-jod-cyclohexan entsteht. ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{JF}$: farbloses Öl, $K_{p,1} 75-75,5^\circ\text{C}$; $K_{p,0,5-1,5} 47-50^\circ\text{C}$.)

Die Verbindung entsteht auch dann, wenn erst nach dem Umsatz von Silberfluorid mit Jod Cyclohexen der acetonitrilischen Lösung zugefügt wird. Diese, allgemein auf olefinische Doppelbindungen ausdehbare Reaktion kann zur direkten Einführung von Fluor und Jod in die organische Komponente dienen.

Eingegangen am 20. Juni 1960 [Z 925]

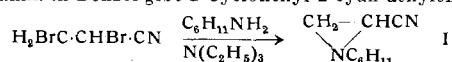
¹⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, Angew. Chem. 71, 126 [1959]. — ²⁾ H. Schmidt u. H. Meinert, ebenda 72, 109 [1960]. — ³⁾ L. Birkenbach, J. Goubeau u. E. Berninger, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1339 [1932].

Darstellung von Nitrilen N-alkylierter Äthylenimin-carbonsäuren

Von Prof. Dr. T.H. WAGNER-JAUREGG

Forschungsabteilung der Siegfried AG, Zofingen (Schweiz)

Umsetzung von α,β -Dibrompropionitril mit Cyclohexylamin und Triethylamin in Benzol gibt 1-Cyclohexyl-2-cyan-äthylenimin (I),



das nach Destillation im Hochvakuum und Umkristallisation aus Wasser bei 39 bis 41 °C schmilzt. Die Konstitution im Sinne Formel I erscheint durch das IR-Spektrum gesichert. Die reine Substanz ist recht beständig; Rohprodukte zersetzen sich gelegentlich bei der Hochvakuumdestillation (auch in Gegenwart von Hydrochinon) und geben braune, harzartige Massen.

Die Nitrile der N-Methyl-, N-Isopropyl-, N-Cyclohexyl- und N-Benzyl-äthylenimin-carbonsäure wurden kürzlich als flüssige

ΔS enthält. Wird ΔS negativ, muß mit steigender Temperatur ΔF zunehmen. Andererseits verringert sich dabei die mit der Adsorptionswärme gleichzusetzende Enthalpie ΔH . Aus der Temperaturabhängigkeit von ω_c bzw. τ kann der Entropiebeitrag ΔS ermittelt und daraus auf Änderungen der Freiheitsgrade des Moleküls bei der Käfigadsorption geschlossen werden.

Von Bedeutung ist hier ein Vergleich der ΔF -Werte anderer Einschlußverbindungen. So untersuchten Meakins²²⁾ und Dryden²³⁾ mit Hilfe dielektrischer Messungen die thermodynamischen Verhältnisse von Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Hydrochinons. Die freie Aktivierungsenergie beträgt hier nur etwa 2 bis 3 kcal/mol und ist so klein, daß sie mit der gelöster polarer Moleküle vergleichbar wird. Die geringe thermische Stabilität dieser Verbindungstypen, die zum Beispiel im Falle des Systems Methanol-Hydrochinon bereits bei Raumtemperatur zum Abdifundieren des Methanols führt, bei den Molekularsieben jedoch erst eine Spaltung bei Temperaturen über 300 °C erreichen läßt, steht in Einklang mit den thermodynamischen Folgerungen aus den dielektrischen Messungen.

Für die Untersuchungen wurden ein NF-Dekameter, Type DK 05, und ein Multidekameter, Type DK 06 (beide von WTW Weilheim/Obb.) verwendet. Herrn cand. phys. F. Blum danke ich für seine Mitarbeit.

Eingegangen am 13. Januar 1960 [A 37]

²²⁾ R. J. Meakins, Trans. Faraday Soc. 51, 953 [1955].

²³⁾ J. S. Dryden, ebenda 49, 1333 [1953].

Substanzen beschrieben¹⁾, desgleichen das mit letzterer Verbindung isomere α -N-Benzylimino-propionitril²⁾.

Eingegangen am 1. Juni 1960 [Z 926]

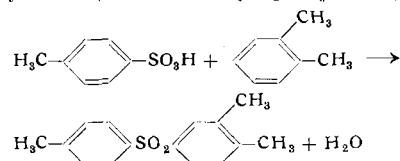
¹⁾ V. K. Antonov, J. allg. Chem. UdSSR 29, 1133 [1959]; 30, 151 [1960]. — ²⁾ K.-H. Gundermann u. H. J. Rose, Angew. Chem. 72, 110 [1960].

Transsulfonierung bei der Bildung aromatischer Sulfone

Von Dr. H. DREWS, S. MEYERSON, S. B., und Dr. E. K. FIELDS

Research and Development Department, Standard Oil Company (Indiana) Whiting, Indiana, U.S.A.

p-Toluolsulfonsäure und o-Xylool sollten nach H. Meyer¹⁾ zu p-Tolyl-o-xylylsulfon (3,4,4'-Trimethyldiphenylsulfon) reagieren.



Es bildet sich jedoch ein Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus 1 % Di-p-tolylsulfon, 65 % Di-o-xylylsulfon und nur 34 % p-Tolyl-o-xylylsulfon besteht. Ebenso wurde aus p-Xylosulfonsäure und Toluol unter gleichen Bedingungen ein Produkt gewonnen, das 6,9 % Di-p-xylylsulfon, 28,8 % Di-p-tolylsulfon, 11,2 % o-Tolyl-p-tolylsulfon, 7,8 % p-Xylyl-o-tolylsulfon und nur 45,2 % des zu erwartenden p-Xylyl-p-tolylsulfons enthält. Das nicht verbrauchte Toluol wurde teilweise zurückgewonnen und darin eine beträchtliche Menge p-Xylool nachgewiesen. Die nicht umgesetzte p-Xylosulfonsäure erwies sich als ein Gemisch aus p-Xylosulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure. Pro Mol p-Xylosulfonsäure hatte sich etwa $1/4$ Mol zu p-Toluolsulfonsäure umgesetzt.

Da diesem Vorgang offenbar eine allgemeinere Bedeutung kommt als bisher angenommen, haben wir ihn als Transsulfonierung bezeichnet.

Eingegangen am 23. Mai 1960 [Z 924]

¹⁾ H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 433, 327 [1923]; vgl. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie., 4. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 238-239.