

## Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Bildung einer Doppelverbindung aus Glucose und Natriumchlorid

G. Tegge, Detmold

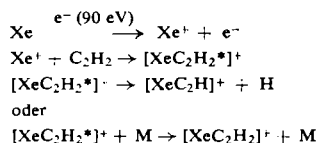
Die zunehmende technische Bedeutung der Gewinnung von Kristallglucose über die Doppelverbindung der Glucose mit Natriumchlorid und deren anschließende Zerlegung war der Anlaß zu einer eingehenden physikalisch-chemischen Unter-

suchung des Kristallisations- und Zerlegungsprozesses. Die Grundlagen für die Deutung der entsprechenden Konzentrations- und Temperaturverhältnisse sind eindeutig durch das Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems Glucose-Natriumchlorid-Wasser gegeben. Die Verbindung  $(C_6H_{12}O_6)_2 NaCl \cdot H_2O$  ist im Temperaturbereich von 28,5 °C bis 92,5 °C sowohl bei der Lösung als auch bei der Kristallisation stabil. Die Doppelverbindungs-Kristalle werden unterhalb 28,5 °C in kristalline Glucose und gelöstes Natriumchlorid zerlegt.

[VB 584]

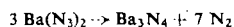
## RUNDSCHAU

**Ionische Komplexe zwischen Xenon und Acetylen** konnten P. S. Rudolph, S. C. Lind und C. E. Melton in der Gasphase nachweisen.  $C_2H_2$ -Xe-Gemische wurden unterhalb 1,3 Torr in der Ionisationskammer eines Massenspektrometers mit 90 eV-Elektronen bestrahlt. Im Massenspektrogramm zeigten sich die Ionen  $[XeC_2H_2]^+$  und  $[XeC_2H]^+$ . Man nimmt folgende Bildungsweise an:



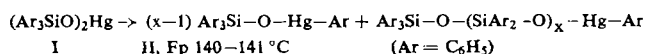
Die anderen Edelgase ergaben keine solchen Komplexe. Dies ist aus der größeren Differenz zwischen den Ionisationspotentialen dieser Edelgase und des Acetylens zu verstehen. / J. chem. Physics 36, 1031 (1962) / -Ko. [Rd 186]

**Bariumpernitrid,  $Ba_3N_4$ , und Calciumpernitrid,  $Ca_3N_4$ ,** stellten Y. Okamoto, J. C. Goswami und W. Brenner durch vorsichtige thermische Zersetzung der Azide dar, z. B.:



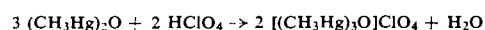
Die Reaktion verläuft unter siedendem Decalin mit mäßiger, unter siedendem Xylol mit geringer Geschwindigkeit.  $Ba_3N_4$  ist ein schwarzes, gegen Luft und Wasser empfindliches Pulver, das nach Röntgenuntersuchungen hexagonale Struktur besitzt. Reaktion mit Wasser gibt Bariumhydroxyd, Ammoniak und Stickstoff. Beim Erhitzen auf 250 bis 300 °C unter Schutzgas zerfällt  $Ba_3N_4$  in Bariumnitrid ( $Ba_3N_2$ ) und Stickstoff. / 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962, 9 M / -Ko. [Rd 189]

**Phenyl-Wanderung von Silicium zu Quecksilber** beobachteten A. K. Ghosh, C. E. Hansing, A. I. Stutz und A. G. MacDiarmid. Natriumtriphenylsilanolat und  $HgCl_2$  (Molverh. 2:1) ergeben in ätherischer Lösung Bis-triphenylsiloxy-quecksilber (I), das schon bei Zimmertemperatur unter Phenyl-Wanderung in Triphenylsiloxy-quecksilberphenyl (II) übergeht:

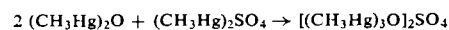


Die Ausbeute an II beträgt bis 34 %. Mit HCl-Gas in Äther entsteht Triphenylsilanol und Phenylquecksilberchlorid. Thermische Zersetzung bei 145 °C liefert unter nochmaliger Phenyl-Wanderung Diphenylquecksilber. / J. chem. Soc. (London) 1962, 403 / -Ko. [Rd 185]

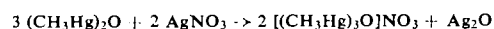
**Tris-(methylquecksilber)-oxonium-Salze,  $[(CH_3Hg)_3O]^+X^-$ ,** beschreiben D. Grdenić und F. Zado. Man erhält diese Verbindungen 1. durch teilweise Neutralisation von Bis-(methylquecksilber)-oxyd, z. B.



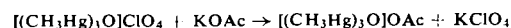
2. aus Bis-(methylquecksilber)-oxyd und Methylquecksilber-Salz, z. B.



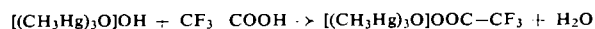
3. aus  $(CH_3Hg)_2O$  und  $AgNO_3$  in Methanol:



4. aus Tris-(methylquecksilber)-perchlorat durch doppelte Umsetzung mit Kaliumsalzen, z. B.



und 5. durch Neutralisation von Tris-(trimethylquecksilber)-hydroxyd (dieses ist aus dem Perchlorat und KOH gemäß (4) zugänglich):



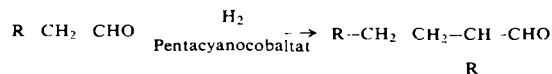
J. chem. Soc. (London) 1962, 521 / -Ko. [Rd 184]

**Zur Isotopie des Schwefeldioxyds.** Die Assoziation beim Schwefeldioxyd, die in der Flüssigkeit und im Gas merklich ist, reicht nach Untersuchungen von K. Clusius, K. Schleich und R. B. Bernstein nicht aus, um merkliche Isotopieeffekte beim Dampfdruck hervorzurufen. Der Dampfdruckvergleich zwischen gewöhnlichem  $SO_2$  und mit  $^{18}O$  markiertem  $S^{18}O_2$  ergibt nur einen sehr kleinen Isotopieeffekt. Der Siedepunkt der schweren Molekelsorte liegt 0,021 °C, der Schmelzpunkt 0,027 °C höher; die Verdampfungswärme der schweren Molekelsorte ist um 2,6 cal/Mol größer. / Helv. chim. Acta 45, 252 (1962) / -Ho. [Rd 192]

**Einen nichtradikalischen Kettenmechanismus** fanden D. C. Olson und D. W. Margerum für den Austausch mehrzähliger Liganden zwischen Metallkomplexen. Beispielsweise verläuft der Ligandenaustausch zwischen Äthylendiamintetraacetatocuprat (II) und Triäthylentetramin-nickel (II) sehr viel schneller als die Dissoziation der beiden Komplexe. Folgender Kettenmechanismus wurde bewiesen: Einleitender Schritt ist die geringfügige Dissoziation eines Komplexes unter Bildung von freien Liganden. Die Kettenfortpflanzung besteht in der raschen Substitution eines komplex gebundenen Liganden durch den freien Liganden. Der Kettenabbruch erfolgt durch Reaktion freier Metall-Ionen mit freien Liganden. / 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962, 37 M / -Ko. [Rd 190]

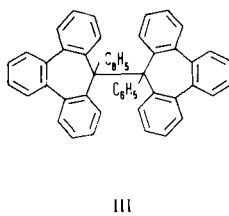
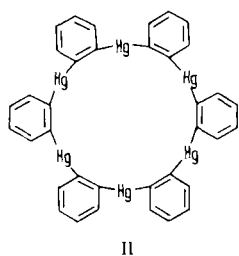
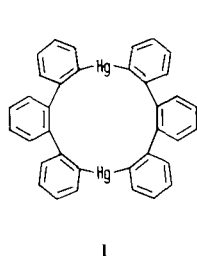
**Die direkte Bestimmung von niedermolekularen Fettsäuren** aus einem Fettsäuregemisch gelingt mit der Gas-Flüssigkeitschromatographie nach K. Fukui et al., wenn statt Stearin- und Sebacinsäure, die einen störenden Verdampfungsverlust aufweisen, die Trennsäule mit 1 Teil Dioctylsebacat, 1 Teil Behensäure und dem 3-fachen an „Celite 545“ gefüllt wird (150 °C und 40 ml He/min). Die Bestandteile eines Gemisches aus Wasser,  $HCOOH$ ,  $CH_3COOH$ , n-Propionsäure, iso-Buttersäure, n-Buttersäure, iso-Valeriansäure, Crotonsäure, n-Valeriansäure und n-Caprinsäure konnten vollständig voneinander getrennt werden. Verdampfungsverluste an Behensäure zeigten sich auch nach 70 Stunden noch nicht / Japan Analyst 11, 432 (1962) / -Sr. [Rd 227]

Als homogener Hydrierungskatalysator ist nach Untersuchungen von J. Kwiatek, I. L. Mador und J. K. Seyler das Penta-cyano-cobaltat(II) hervorragend geeignet. Beispiele: Aliphatische 1,3-Diene ergeben unter Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> ein Gemisch aus 2-Alken und 1-Alken. Substituierte Styrole liefern substituierte Äthylbenzole.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivate werden zu den entspr. gesättigten Verbindungen hydriert. Aromatische Aldehyde ergeben Alkohole, aliphatische Aldehyde führen zu dimeren Aldehyden (reduzierten Aldolen):



Epoxyde liefern Alkohole, Allylchlorid bzw. Allylacetat gibt Propylen, aromatische Nitro- und Azoxy-Verbindungen werden zu Azo-Verbindungen und diese unter geeigneten Umständen weiter zu Hydrazo-Verbindungen reduziert. Nitrosamine geben Dialkylamine neben 1,1-Dialkylhydrazinen. / 141. Meeting Amer. chem. Soc., 1962, 26 M / Ko. [Rd 191]

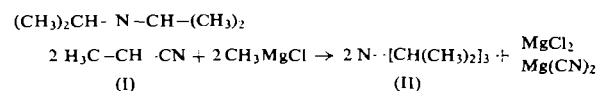
**o-Terphenyl-quecksilber** (I) erhielten G. Wittig, E. Hahn und W. Tochtermann durch Schütteln von o-Dibrombenzol mit Lithium-, Natrium- oder Kaliumamalgam in Tetrahydrofuran oder Glykoldimethyläther. Daneben bildet sich II.



I liefert mit Lithium o,o'-Dilithium-o-terphenyl, das über mehrere Stufen in Bis-[1-phenyl-tribeno-cycloheptatrienyl] (III) umgewandelt wurde. III dissoziiert beim Erwärmen in zwei Phenyl-tribenzo-cycloheptatrienyl-Radikale, allerdings schwieriger als das ebenfalls beschriebene Bis-[1-phenyl-dibenzo-cycloheptatrienyl]. / Chem. Ber. 95, 431 (1962) / -Sk. [Rd 193]

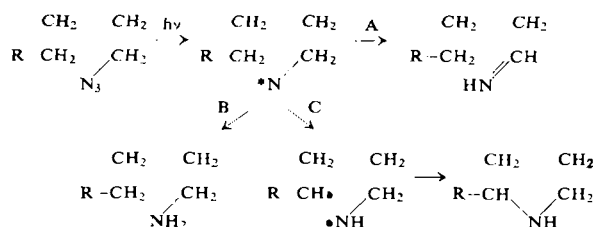
**Bleitetraalkyle** und andere gegen Hydrolyse beständige Metallalkyle können nach Karl Ziegler und O.-W. Steudel durch Elektrolyse wäßriger Lösungen von Natrium-tetraalkylboranaten bei Verwendung der betreffenden Metalle (Pb, Sb, Bi, Hg) als Anode und einer Quecksilberkathode dargestellt werden. Für die Gewinnung von Bleitetraäthyl hat das Verfahren gegenüber der elektrochemischen Synthese in geschmolzenem Alkali-aluminiumtetraäthylen den Nachteil, daß über längere Zeit nur mit Stromdichten von maximal 3,5 Amp/dm<sup>2</sup> gearbeitet werden kann, da bei höheren Stromdichten das ölige Reaktionsprodukt Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>·4B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> die Anode überzieht und so elektrisch isoliert. / Liebigs Ann. Chem. 652, 1 (1962) / -L. [Rd 214]

**Triisopropylamin**, das bisher schwer zugänglich war, wurde von F. Kuffner und W. Koechlin in einer Ausbeute von 54 % erhalten:  $\alpha$ -Diisopropylamino-propionitril (I) wird mit Methyl-magnesiumchlorid in Äther umgesetzt. Durch Wasserdampf-Destillation und Ausäthern wird II erhalten; Kp 160

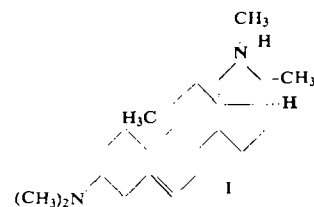


bis 162°C. I wird durch Streckersche Synthese aus Diisopropylamin, Acetaldehyd und KCN in 40 % Ausbeute gewonnen. Die Substanz ist von pharmazeutischem Interesse. / Mh. Chem. 93, 476 (1962) / -Re. [Rd 213]

Die Photolyse nichtaromatischer organischer Azide liefert nach D. H. R. Barton und L. R. Morgan jr. aktivierte „Nitrene“, die auf drei Wegen weiter reagieren können: Isomerisierung zum Imin (A), Bildung eines Amins durch Dehydrierung z. B. des Lösungsmittels (B) oder Cyclisierung zum entsprechenden Pyrrolidin (C).



So ergab die Photolyse (125 W-Hg-Lampe, Quarzgefäß; O<sub>2</sub>-freie, 0,1-1-proz. siedende Lösungen) von n-Octylazid in Benzol N-n-Octylanilin (31 %), in Cyclohexan 2-n-Butylpyrrolidin (35 %). Aus n-Heptylazid entstanden in Cyclohexan 2-n-Propylpyrrolidin (15 %) und n-Heptanalimin (45 %). Ähnliche Ergebnisse erhielt man in der alicyclischen Reihe. (-)-Neomenthylazid lieferte in Cyclohexan (+)-Neomenthylamin (50 %) neben einer Spur (-)-Menthon. Nach dem Reaktionstyp C gelang eine einfache Synthese des Prolins. Auch das Conessin (I) konnte unter Verwendung dieser Reaktion syn-

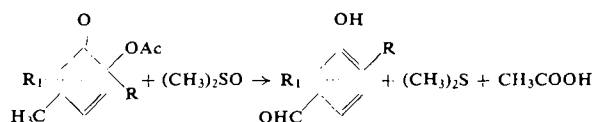


thetisiert werden: Pregn-5-en-3 $\beta$ ,20 $\beta$ -diol wurde über sein Di-p-Toluolsulfonat in das 3 $\beta$ ,20 $\alpha$ -Bisazido-pregn-5-en überführt, dessen Photolyse in Cyclohexan, gefolgt von LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion und N-Methylierung, mit 4,5 % Gesamtausbeute das Conessin lieferte. Als Nebenprodukt entstand 3 $\beta$ -Hydroxypregn-5-en-20-on. / J. Chem. Soc. (London) 1962, 622. / -Ku. [Rd 175]

Die Aktivität von Hydrierungskatalysatoren läßt sich nach D. Graham durch energiereiche Bestrahlung (Röntgenstrahlen, Elektronen, Deuteronen, Neutronen) unter Umständen bis zu 30 % steigern. Durch kurze Bestrahlung werden neue aktive Zentren gebildet, die bei längerer Bestrahlung zum Teil in einer Art Ausheilungsprozeß wieder zerstört werden. Die zur Bildung aktiver Zentren notwendige Energie und deren Stabilität hängt von der Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion in den Katalysatoren ab, diese wiederum steht in direkter Beziehung zum Schmelzpunkt des Katalysatormetalls. / J. phys. Chemistry 36, 510 (1962) / Hz. [Rd 235]

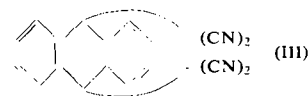
Einem hochaktiven Platin-Hydrierungskatalysator erhält man nach H. C. Brown und C. A. Brown, wenn man Platin-Salze (z. B. Hexachloroplatinsäure) mit NaBH<sub>4</sub> in wäßriger Lösung behandelt. Die Hydrierung von Olefinen mit H<sub>2</sub>-Gas verläuft an diesem Katalysator erheblich rascher als an herkömmlichen Pt-Katalysatoren. Zugleich katalysiert dieser Katalysator die Hydrolyse von NaBH<sub>4</sub>. Hierauf beruht ein besonders einfaches und schnelles Hydrierungsverfahren: Man reduziert Hexachloroplatinsäure im geschlossenen Gefäß mit NaBH<sub>4</sub> (gelöst in Äthanol), versetzt mit HCl, gibt das Olefin zu und läßt weiteres NaBH<sub>4</sub> zutropfen, so daß ein geringer H<sub>2</sub>-Überdruck aufrechterhalten wird. Die Hydrierung (Laboratoriumsmaßstab) ist gewöhnlich bereits nach etwa 10 min beendet. / J. Amer. chem. Soc. 84, 1493, 1494, 1495 (1962) / Ko. [Rd 225]

Eine neue Synthese substituierter *m*-Hydroxy-benzaldehyde fanden J. Leitich und F. Wessely. 5-methylsubstituierte *o*-Chinolacetate geben bei mehrstündigem Erwärmen in Dimethylsulfoxyd auf 80°C (zweckmäßig in Gegenwart von NaHCO<sub>3</sub>), wobei katalytische Mengen Luft-O<sub>2</sub> notwendig sind, mit ca. 50 % Ausbeute *m*-Hydroxy-benzaldehyde. Als Nebenprodukte entstehen mit 10–15 % Ausbeute Benzylalkohole. In 5-Stellung unsubstituierte *o*-Chinolacetate geben



die Reaktion nicht. Beispiele: 2,5-Dimethyl-*o*-chinolacetat  $\rightarrow$  3-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, Fp 73–74°C; 2,3,5-Tri-methyl-...  $\rightarrow$  3-Hydroxy-4,5-dimethylbenzaldehyd, Fp 100–101,5°C; 2-Isopropyl-5-methyl-...  $\rightarrow$  3-Hydroxy-4-isopropylbenzaldehyd, Fp 40–42,5°C. Analog sind Ketone herstellbar: 2,4-Dimethyl-5-( $\beta$ -phenyläthyl)-...  $\rightarrow$  2,4-Dimethyl-5-(phenylacetyl)-phenol, Fp 127,5–129°C. / Mh. Chem. 1962, 566 / –Ma. [Rd 212]

Tetracyanäthylen als Aromatisierungsreagens untersuchten D. T. Longone und G. L. Smith. Cyclohexadien-(1,4) und Tetracyanäthylen (I) geben bei mehrstündigem Erhitzen in Dimethylformamid 98 % rohes Tetracyanäthan (II) und 99 % Benzol. Die Aromatisierung tritt schon unter sehr milden Bedingungen ein: 3 Tage Stehenlassen äquimolarer Mengen von Cyclohexadien und I in Dioxan bei Raumtemperatur liefert neben 98 % II 94 % Benzol. 1,4-Dihydronaphthalin gibt mit I in siedendem Dioxan (5 h) 60 % Naphthalin; 2,5-Dihydrobenzoesäure liefert analog 52 % Benzoesäure. 9,10-Dihydroanthracen geht unter intermediärer Dehydrogenierung mit



überschüssigem I in das Addukt III über (in siedendem Dioxan, 6 h, 49 %). Eine Reaktion zwischen I und Cyclohexen, Acenaphthen, 9,10-Dihydrophenanthren, Tetralin, Äthylbenzol, Dibenzyl und 1,5-Cyclooctadien wurde nicht beobachtet. / Tetrahedron Letters 1962, 205 / Ma. [Rd 203]

## LITERATUR

**Ionenaustauscher, Band I: Grundlagen. Struktur - Herstellung - Theorie**, von F. Helfferich. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1959. 1. Aufl., VIII, 520 S., 153 Abb., 14 Tab., geb. DM 48.—.

In den letzten Jahren sind mehrere Bücher über Ionenaustauscher geschrieben worden. Die meisten dieser Bücher sind Zusammenfassungen der zum jeweiligen Zeitpunkt bekannt gewordenen Arbeiten und Ansichten auf diesem Gebiet.

Es ist das Verdienst von F. Helfferich, die vielen in der Literatur verstreuten theoretischen Betrachtungen gesichtet und sie unter einem Gesichtspunkt zusammengefaßt zu haben. In einer klaren und anschaulichen Weise ist ein leicht zu verstehendes Bild von den Vorgängen und physikalischen Zusammenhängen beim Ionenaustausch geschaffen worden, und zwar dadurch, daß kein Wert auf Vollständigkeit der Wiedergabe der verschiedenen Theorien gelegt wurde. Die Klarheit der Darstellung war vielleicht dadurch möglich, daß der Autor seit Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn auf dem Gebiet der Ionenaustauscher arbeitet und selbst unmittelbar an der Entwicklung der physikalisch-chemischen Erkenntnisse beim Ionenaustausch in Deutschland und in den USA teilgenommen hat. Auch haben ihn bei der Abfassung des Manuskriptes führende Fachleute auf dem Gebiet der Ionenaustauscher mit ihrer Erfahrung unterstützt. In diesem Buch werden zunächst die Austauschertypen im Aufbau und ihren Eigenschaften beschrieben. Auch die Herstellung der Ionenaustauscherharze wird eingehend geschildert. Darauf werden die theoretischen Grundlagen für die Kapazität, für die Austauschgleichgewichte und die Kinetik des Ionenaustausches einzeln erläutert. In gesonderten Kapiteln behandelt der Autor dann die elektrochemischen Eigenschaften der Ionenaustauscher, die Ionenaustauschermembranen, die Ionenaustauscherpackungen, das Verhalten der Ionenaustauscher in nichtwäßrigen und gemischten Lösungsmitteln, die katalytische Wirkung der Ionenaustauscher sowie die Elektronenaustauscher (Redoxharze) und Redoxionenaustauscher.

Der Autor geht in den einzelnen Kapiteln dabei so vor, daß er, neben quantitativen mathematischen Ableitungen, zum leichteren Verstehen auch qualitative Betrachtungen der Vorgänge beim Ionenaustausch ohne mathematische Behandlung anstellt.

Neben den theoretischen Abhandlungen findet der Leser am Ende eines jeden Kapitels eine Beschreibung experimenteller

Methoden sowie, was besonders begrüßenswert ist, eine klare, das wesentlichste unterstreichende Zusammenfassung.

Dieses Buch ist sowohl denjenigen zu empfehlen, die sich eingehend über die Theorie des Ionenaustausches informieren wollen, als auch denjenigen, die sich ein praktisches Wissen über die quantitativen Zusammenhänge beim Ionenaustausch für die Optimierung der Arbeitsbedingungen bei der Anwendung der Ionenaustauscher aneignen wollen.

Das Buch ist der erste in sich selbständige und daher einzeln käufliche Band eines dreibändigen Werkes. Es ist nur zu wünschen, daß es dem Herausgeber gelingt, Autoren zu finden, die die beiden nächsten Bände, die die Anwendung der Ionenaustauscher im Laboratorium und in der Technik beschreiben sollen, ebenso erfolgreich abfassen.

G. Manecke [NB 881]

**XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Band I: Anorganische Chemie.** München, 30. August bis 6. September 1959. Butterworths, London – Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1960. 1. Aufl., 341 S., 111 Abb., 49 Tab., geb. DM 38.—.

Der XVII. Internationale Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, im Spätsommer 1959 in München abgehalten, ist noch in bester Erinnerung. Hauptthema war die anorganische Chemie. Der erste Band der 1960 erschienenen Vortragsammlung, der die (durch Literaturzitate ergänzten und z.T. erweiterten) Plenar- und Sektionshauptvorträge zum Hauptthema enthält, bietet einen repräsentativen Querschnitt durch die modernen anorganischen Arbeitsrichtungen, wie die nachstehende Übersicht über die Sektionsthemen und die Autoren zeigt:

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen (O. A. Reutov, Moskau; G. Wilkinson, London; E. G. Rochow, Cambridge, Mass., USA). – Hydrid-Chemie (A. B. Burg, Los Angeles; J. Chatt und B. L. Shaw, Welwyn, England; H. C. Brown, Lafayette, Ind., USA). – Chemie der Actiniden und Lanthaniden (B. B. Cunningham, Berkeley; M. Haissinsky, Paris). – Fluor-Chemie (H. J. Emeléus, Cambridge, England; G. H. Cady, Seattle, Wash., USA). – Darstellung reiner Metalle (A. E. van Arkel, Leiden, Holland; G. Chaudron, Paris). – Wasserähnliche Lösungsmittel (V. Gutmann, Wien; C. C. Addison, Nottingham). – Homogene und heterogene Gasgleichgewichte (K. Wieland, Basel). – Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle (C. S. Fuller, Murray Hill, N.J.,