

Dieses radikalische Zwischenprodukt, das erst die Vorstufe der Peroxybildung ist, bleibt wahrscheinlich an der Elektrodenoberfläche adsorbiert.

Der Gedanke, poröse Elektrodenkohle als Gerüst für Sauerstoff-Elektroden in Brennstoffzellen zu verwenden, muß überprüft werden. Nach *H. Binder, G. Sandstede* et al. (Frankfurt/M.) liefert graphitierte Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g in 4,5 N H₂SO₄ bei 100 °C und einem Potential von 900 mV (gegen HE in gleicher Lösung), also unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials, noch nach Stunden einen anodischen Strom von 1 mA/cm². Bei 1100 mV betrug die Stromdichte noch nach einem Kohlenstoff-Ver-

brauch von 5 % 4 mA/cm². Ein ähnliches Verhalten wurde in 6,5 N KOH und in konzentrierter H₂SO₄ oder H₃PO₄ beobachtet. In Säuren verläuft die Reaktion unter Kohlendioxid-Entwicklung, wofür 80 % der Elektrizitätsmenge verbraucht werden. Daneben wird von 20 % der Elektrizitätsmenge eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung gebildet, bei der es sich sehr wahrscheinlich z. T. um Graphitoxyd handelt. Ein kleiner Teil der Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung ist reduzierbar. Da diese Menge unabhängig vom Oxydationsgrad der Kohle ist, wird sie als Oxyddeckschicht angesehen. Bei homogener Verteilung der „Oxyde“ trüge jedes dritte Kohlenstoffatom formal eine Ladung. [VB 764]

Massenspektroskopische Untersuchungen anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen

P. Goldfinger, Brüssel (Belgien)

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 7. November 1963

Die Verdampfungsgleichgewichte zahlreicher anorganischer Stoffe wurden in den letzten zehn Jahren massenspektroskopisch untersucht [1].

Aus einer wenige ml großen Knudsen-Zelle, in der sich ein Gleichgewicht fest(flüssig)/Gas einstellt, effundiert der zu untersuchende Dampf, aus dem ein dünner Molekularstrahl

ausgeblendet wird. Die Moleküle werden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers durch Elektronen veränderlicher Energie ionisiert, auf etwa 2000 Volt beschleunigt, in einem 60° Sektorinstrument (20 cm Krümmungsradius) magnetisch massen-analysiert und die Intensitäten mit einem Sekundärelektronenverstärker gemessen. Aus der Masse der Ionen, ihrer Isotopenverteilung und dem Appearance Potential wird die qualitative Zusammensetzung der Gasphase in der Knudsen-Zelle bestimmt; die quantitative Zusammensetzung und der absolute Druck werden aus den Ionen-Intensitäten, aus der gesamten effundierten Substanzmenge und aus den relativen Ionisationsquerschnitten [2] ermittelt.

Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus den Gleichgewichten (a) und (b) (M = Ca, Sr, Ba) konnte die lange strittige Dissoziationsenergie von S₂ und Se₂ [3] bestimmt werden. Die Ergebnisse können mit Hilfe der Gleichgewichte (r) bis (u) und anderweitigen Daten bestätigt werden. Aus den Gleichgewichten (f) bis (h) und (i) bis (l) ergibt sich die Dissoziationsenergie von SO [8].

[VB 765]

Tabelle 1. Bildungsenergien gasförmiger Verbindungen.

	Gleichgewicht	gebildete Verbindung	ΔH [kcal/Mol]	Lit.
a)	$2/3 MS_f + 2 S_2 \rightleftharpoons 2/3 M + 4/3 S_2$ [*]	S ₂	97,5 ± 4,5	[4]
b)	$M + S_2 \rightleftharpoons MS + S$	MgS	< 55	[4]
c)		CaS	74 ± 4,5	[4]
d)		SrS	74 ± 4,5	[4]
e)		BaS	95 ± 4,5	[4]
f)	$M + O_2 \rightleftharpoons MO + O$	MgO	77 ± 5	[5]
g)		CaO	83 ± 5	[5]
h)		SrO	92 ± 5	[5]
i)	$M + SO \rightleftharpoons MO + S$	CaO	84 ± 6	[4]
k)		SrO	92 ± 6	[4]
l)		BaO	130 ± 6	[4]
m)	$BaS_f + BaS \rightleftharpoons Ba_2S_2$	Ba ₂ S ₂	114 ± 5 [**]	[4]
n)	$Se_2 \rightleftharpoons 2 Se$	Se ₂	75 ± 2	[6]
o)	$MO_f \rightleftharpoons MO$	GeO	157 ± 2,5	[7]
p)		SnO	127 ± 3	[7]
q)		PbO	91 ± 2	[7]
r)	$MS_f \rightleftharpoons MS$	SnS	111 ± 2,5	[7]
s)		PbS	79 ± 2,5	[7]
t)	$MSe_f \rightleftharpoons MSe$	SnSe	95 ± 1,5	[7]
u)		PbSe	71 ± 2,5	[7]
v)	$MTe_f \rightleftharpoons MTe$	GeTe	93 ± 2,5	[7]
w)		SnTe	80 ± 1,5	[7]

[*] Feste Stoffe sind mit dem Index „f“ bezeichnet, alle anderen sind gasförmig.

[**] Dissoziationsenergie Ba₂S₂ → 2 BaS.

[1] *M. G. Inghram u. J. Drowart*: High Temperature Technology. McGraw-Hill Inc., New York 1960; *P. Goldfinger*: Compound Semi-Conductors. Reinhold Publishing Corp., New York 1962; *J. Drowart u. P. Goldfinger*, Annual Rev. phys. Chem. 13, 459 (1962).

[2] *R. Colin*, Ind. chim. belge 26, 51 (1961).

Neues aus der Chemie der Verbindungen mit Urotropin-Struktur

H. Stetter, Aachen

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld,
am 9. Oktober 1963

Aus dem Äthylenketal des Acetessigsäure-methylesters und dem Monoäthylenketal des Acetylaceton wurde durch Claisen-Kondensation das Diketal des Nonan-2.4.6.8-tetraons (1) erhalten. Dieses ergab bei dem Versuch der Ketal-spaltung (an Stelle des freien Tetraketons) infolge intramolekularer Aldol-Kondensation Orcacetophenon (2). Durch katalytische Hydrierung von (1) konnte das Diketal des 4.6-Dihydroxy-nonan-2.8-dions (3) glatt erhalten werden. Die Ketalspaltung mit verdünnten Säuren führte in ebenfalls glatter Reaktion zu dem erwarteten 3.5-Dimethyl-2.4.6-tri-oxa-adamantan (4), das in Form flüchtiger Kristalle von bemerkenswerter Hydrolysebeständigkeit isoliert wurde.

[3] *P. Goldfinger, W. Jeunehomme u. B. Rosen*, Nature (London) 138, 205 (1936).

[4] *R. Colin, P. Goldfinger u. M. Jeunehomme*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

[5] *G. Verhaegen, J. Drowart u. G. Exsteen*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

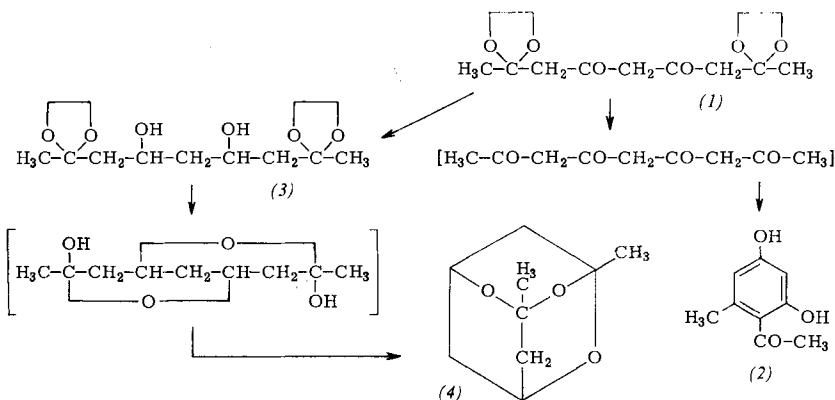
[6] *D. Detry*, Ind. chim. belge 28, 752 (1963).

[7] *R. Colin u. J. Drowart*, Technical Note Nr. 10, Contract AF 62 (052)–225 (1963); erhältlich durch ASTIA, Arlington Hall Station, Arlington 12, Virginia, USA.

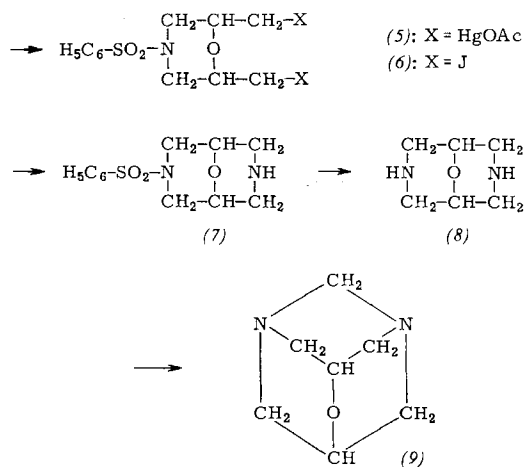
[8] Diese Untersuchungen wurden teilweise von der Aeronautical Systems Division AFSF durch ihr europäisches Büro, Aerospace Research, United States Air Force, unterstützt.

Zur Synthese des 1.3-Diaza-6-oxa-adamantans (9) wurde ausgehend von N-Benzolsulfonyl-diallylamin durch Anlagerung von Quecksilberacetat N-Benzolsulfonyl-2.6-bis-(acetoxymercurimethyl)-morpholin (5) hergestellt. Nach Aus-

Die Anregung wird auf geeignete, bei etwa 5300 Å fluoreszierende Farbstoffe übertragen; so steigt die Leuchtintensität bei Zugabe von Eosin zu Lösungen von Rinderserumalbumin 10–20 Sekunden nach Bestrahlung um etwa 2 Zehnerpoten-



tausch der Quecksilber-Reste gegen Jod wurde die Dijod-Verbindung (6) mit Ammoniak zu N-Benzolsulfonyl-9-oxa-bispidin (7) cyclisiert. Das durch reduktive Sulfonamid-Spaltung erhaltene 9-Oxa-bispidin (8) ergab durch Kondensation mit Formaldehyd 1.3-Diaza-6-oxa-adamantane (9), das in seinen Eigenschaften weitgehend dem 1.3-Diaza-adamantane gleicht.



[VB 755]

Angeregte Zustände von Proteinen

J. Stauff, Frankfurt/Main

Biochemisches Colloquium, am 8. November 1963 in Gießen

Gelegentlich in biologischen Systemen (Hefe, Leberhomogenat) beobachtete schwache Chemilumineszenz läßt auf angeregte Zustände schließen, die nicht von einer Lichtabsorption herrühren. Wegen der Bedeutung solcher Zustände für Energie- und Elektronentransportvorgänge [1] bei biochemischen Prozessen wurde die Anregbarkeit von Proteinen untersucht. Einige Proteine [aber auch Desoxyribonucleinsäure (DNS)] zeigten in verdünnter wäßriger Lösung (0,1–1 %) bei pH = 7,5 und 20 °C eine schwache Phosphoreszenz mit Abklingzeiten zwischen 20 und 150 Sekunden. Die Spektren der angeregten Proteine besitzen Maxima bei Lichtwellenlängen unterhalb 2800, bei etwa 4000 und zwischen 5000 und 5600 Å.

[1] A. Szent-Györgyi: Bioenergetics. Academic Press, New York 1957.

zen an. Die Anregbarkeit verschwindet völlig bei Denaturierung des Proteins durch Wärme, Detergentien, Harnstoff und Guanidin/HCl, ebenso bei oxydativer oder reduktiver Spaltung der SS-Brücken. Sie beruht vermutlich auf einem kooperativen Effekt der intramolekularen Wasserstoffbrücken des Proteinmoleküls. Eine Unterstützung dieser Deutung liefern die Beobachtungen, daß Eis, Formamid in flüssigem und festem Zustand sowie Mischungen von Chloräthanol und H₂O ebenfalls eine durch sichtbares Licht anregbare Phosphoreszenz mit Abklingzeiten zwischen 10 und 50 Sekunden zeigen. — Proteine können auch durch eine chemische Reaktion, die angeregten Sauerstoff erzeugt, in den gleichen angeregten langlebigen Zustand überführt werden wie durch sichtbares Licht.

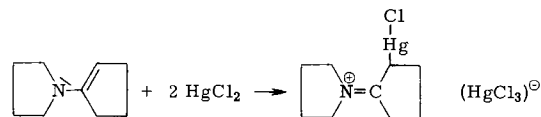
[VB 766]

Neuere Strukturuntersuchungen an Quecksilber-Verbindungen

K. Brodersen, Aachen

GDCh-Ortsverband Erlangen, am 22. November 1963

Tertiäre Enamine (z.B. 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen, 1-Pyrrolidino-1-cycloocten, 1-Pyrrolidino-isobuten, 1-Morpholino-1-cyclohepten und α-Morpholino-styrol) bilden bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid in Äther α,β-ungesättigte Ammoniumsalze, die N-mercuriert sind. Bei der Reaktion zwischen 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten mit HgCl₂ oder HgBr₂ in Äther werden jedoch C-mercurierte Immoniumsalze erhalten:



Durch Reduktion (mit metallischem Natrium oder Kaliumformiat in Gegenwart von Kalium-tert.butylat als Protonenfänger oder Lithiumalanat bei –70 °C) wird bei den C-mercurierten Immoniumsalzen das gesättigte tertiäre Amin (Pyrrolidino-cyclopentan) neben metallischem Quecksilber und Halogeniden erhalten. Bei den N-mercurierten Enammoniumsalzen liefert die Reduktion die Enamine zurück, deren Hydrolyseprodukte charakterisiert werden können. Der Übergang der Enamine in N-mercurierte Enammoniumsalze ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum, der Übergang in C-mercurierte Immoniumsalze von einer hypsochromen Verschiebung begleitet.

[VB 758]