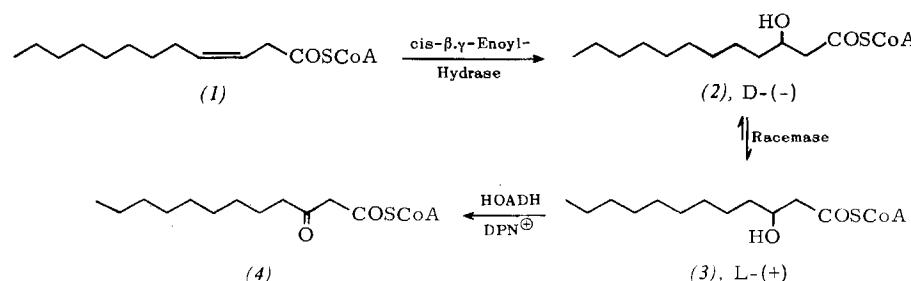


(HOADH) zu  $\beta$ -Ketolauroyl-CoA (4) dehydriert und so aus dem Gleichgewicht entfernt.

Folgende Beobachtungen bestätigen diesen Reaktionsverlauf:  
1. Nur in Gegenwart von cis- $\beta,\gamma$ -Enoyl-Hydase, Racemase und HOADH entsteht reduziertes Pyridinucleotid (DPNH).

$\pm 19,5^\circ$ ;  $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ ) änderte sich in Blindversuchen unter den Bedingungen der Isolierung nicht.

Durch diese Reaktionen gewinnen die ungesättigten Fettsäuren Anschluß an den Stoffwechselzyklus der gesättigten Fettsäuren [4], so daß unsere Kenntnis von der  $\beta$ -Oxydation



D-(-)- $\beta$ -Hydroxylauroyl-CoA (2) wird nur in Gegenwart von Racemase und HOADH zu (4) dehydriert.

2. Nach der Inkubation von 35  $\mu\text{Mol}$  [5-<sup>14</sup>C]-cis-3-Dodecenoyl-CoA (1) mit cis- $\beta,\gamma$ -Enoyl-Hydase und Racemase ließen sich durch Verseifung, Veresterung und gaschromatographische Trennung 3,0 mg rac.  $\beta$ -Hydroxylaurinsäuremethylester ( $\text{Fp} = 27^\circ\text{C}$ ) isolieren. Die optische Drehung von D-(-)- oder L-(+)- $\beta$ -Hydroxylaurinsäure-methylester ( $[\alpha]_D^{20} =$

aller in der Tierwelt vorkommenden Fettsäuren damit vollständig ist.

Eingegangen am 25. März 1964 [Z 717]

- [1] J. R. Stern u. A. Del Cámilo, J. biol. Chemistry 218, 985 (1956).
- [2] S. J. Wakil u. H. R. Mahler, J. biol. Chemistry 207, 215 (1954).
- [3] D. E. Green in: Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Pergamon Press, London 1963, S. 102.
- [4] W. Seubert, G. Greull u. F. Lynen, Angew. Chem. 69, 359 (1957).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemische Bindung und Struktur bei Halbleitern

H. Krebs, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Aachen, am 21. Februar 1964

Die Elektronendichtevertteilung im LiF- [1] und im Diamantgitter [2] läßt sich nach Art einer O-Näherung durch Moleküleigenfunktionen erklären, die aus Atomeigenfunktionen benachbarter Atome gebildet sind. Diese Moleküleigenfunktionen zeigen sehr schön die Konzentration der Elektronenwolke am Atom mit der höheren effektiven Kernladung (Nichtmetall-Atom). Häufig wird diese Konzentration aus traditionellen Gründen, aber unberechtigt, einem „ionogenen Bindungsanteil“ zugeordnet.

Bei Gittern mit der Koordinationszahl 3 oder 4 [z. B. diamantähnliche Gitter oder Flußpatgitter ( $\text{Be}_2\text{C}$ )] weisen die Atomeigenfunktionen in Hohlräume des Gitters, was zu einer Lokalisation der Bindungselektronen führt. Bei der Koordinationszahl 6 und höher (z. B. PbS-Gitter) führen p- und d-Elektronen zu durchlaufenden mesomeren Bindungssystemen mit einer gewissen Delokalisierung der Bindungselektronen. Unterschiede in der effektiven Kernladung benachbarter Atome [Sr, Pb, S im SrS (Isolator) und PbS (Halbleiter)] stören die Delokalisierung stärker als eine gewisse Hybridisierung (As, verzerrtes NaCl-Gitter, Metall).

Die numerischen Werte der Moleküleigenfunktion im As-Gitter im Bereich zwischen benachbarten Atomen einer Doppelschicht und zwischen benachbarten Atomen benachbarter Doppelschichten verhalten sich etwa wie 2:1.

Der leichte Übergang zwischen p-, d- und hybridisierten Zuständen gestattet es den Valenzelektronen, sich dem jeweiligen Bewegungszustand der Atome anzupassen, wodurch die geringen Viscositäten der Schmelzen echter Metalle und Halbmetalle wie Sb und Ge (auch InSb) bedingt sind.

[VB 804]

[1] J. Krug, H. Witte u. G. Wölfel, Z. physik. Chem. NF. 4, 36 (1955).

[2] S. Göttlicher u. E. Wölfel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 891 (1959).

### Die Größe der Solvathüllen des Polyvinylalkohols in wäßrigen Lösungen

S. Peter, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Das Fließverhalten wäßriger Lösungen von Polyvinylalkoholen mit den Molekulargewichten 20000, 85000 und 180000 wurde von 20 bis  $50^\circ\text{C}$  bei Konzentrationen bis zu ca. 10 Gew.-% mit einem Couette-Viscosimeter untersucht. Der Hydrolysegrad der aus Polyvinylacetat durch alkalische Verseifung gewonnenen Substanzen betrug 98 %.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei Abwesenheit von Wechselwirkungskräften zwischen den gelösten Teilchen wurden die Aktivierungsenergien für den Fließvorgang ermittelt. Bei geringen Konzentrationen entsprechen sie der Aktivierungsenergie für das Fließen reinen Wassers. Mit wachsender Konzentration steigt die Aktivierungsenergie und scheint einem Grenzwert von ca. 6,2 kcal/mol zuzustreben.

Nach einer Beziehung von Franck wurde der effektive, rheologisch immobile Volumenanteil in der Lösung ermittelt. Das effektive, rheologisch immobile Volumen, das auf die Gewichtseinheit der gelösten Substanz entfällt (als  $\varphi_{sp}^0$  bezeichnet), strebt mit wachsender Verdünnung einem Grenzwert  $\varphi_{sp}^0$  zu, der der Viscositätszahl  $[\eta]$  proportional ist (Tabelle 1). Die Vorstellung, daß große Solvathüllen in den wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen vorliegen, wird dadurch bestätigt.

Tabelle 1. Grenzwerte  $\varphi_{sp}^0$  für  $c \rightarrow 0$  bei  $20^\circ\text{C}$ .

Molekulargewicht	$\varphi_{sp}^0$ [ml]	Immobiles Wasser [Mol/Mol Monomeres] [a]	$[\eta]$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
20 000	14,7	36	44,1
85 000	27,5	67	82,5
180 000	39,8	97	119,4

[a] Unter der Annahme ermittelt, daß die Dichte des Wassers in der Solvathülle gleich der des reinen Wassers ist.

tigt, daß  $[\eta]$  und  $\phi_{sp}^0$  mit wachsender Temperatur abnehmen, während bei Vorliegen eines ganz oder teilweise durchspülten Knäuels  $[\eta]$  mit der Temperatur zunehmen sollte. So beträgt  $[\eta]$  bei Polyisobutylen (Molekulargewicht 180000) in Benzol bei 24 °C 35,2 cm<sup>3</sup>/g, bei 60 °C 76,5 cm<sup>3</sup>/g; für den Polyvinylalkohol gleichen Mol.-Gew. in Wasser wurde dagegen  $[\eta]$  bei 20 °C zu 119,4 cm<sup>3</sup>/g, bei 50 °C zu 99,0 cm<sup>3</sup>/g gefunden.

[VB 806]

## Über pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen [1]

Gg. R. Schultze, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Kommen schwefelhaltige Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten längere Zeit mit Eisen in Berührung, so können sich pyrophore Verbindungen bilden, die im Bereich der Zündgrenzen ein Gas-Luft-Gemisch zur Entzündung bringen können. Vortr. führt die Pyrophorität auf Kristallgitterstörungen infolge eingefrorener Wärmeschwingungen sowie Sauerstoffadsorption an spezifisch großen Oberflächen zurück. An ein Haufwerk ist die Selbstentzündung pyrophorer Stoffe nicht gebunden. -- Neue pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen

[1] Ausführlichere Fassung vgl. „Arbeitsschutz“, im Druck. Eine vollständige Veröffentlichung erscheint in Erdöl u. Kohle.

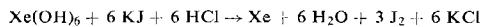
wurden unter völligem Luftausschluß erhalten; die Pyrophorität ließ sich mit einem Kalorimeter nachweisen. In praxisnahen Langzeitversuchen wurden zunächst schwefelhaltige Gase über Eisen und Eisenoxyde geleitet. Dabei konnten z. T. erheblich pyrophore Substanzgemische erhalten werden. Die systematische Untersuchung der Eisen(II)-mercaptide, aus denen bei höheren Temperaturen hochpyrophores Eisen(II)-sulfid entsteht, ließ kein einheitliches Verhalten gegenüber Sauerstoff erkennen. Einige Mercaptide, z. B. Eisen(II)-tolylmercaptid, sind rein dargestellt worden. Die meisten anderen zerfallen schon bei der Herstellung in oft stark pyrophore Gemische.

Das zur Zerstörung pyrophorer Stoffe übliche Ausdampfen der Anlagen oder das Spülen mit sauerstoffarmen Inertgasen kann pyrophore Erscheinungen nicht immer völlig unterdrücken. Da die Pyrophorität primär auf die Chemisorption des Biradikals Sauerstoff zurückgeführt werden muß, liegt es nahe, andere radikalische Gase mit den gefährlichen Verbindungen reagieren zu lassen, bevor sie mit Luft in Berührung kommen. Stickstoffmonoxid als potentieller Komplexligand ist hierfür gut geeignet, wobei das NO möglicherweise zusätzlich bei einer beginnenden Oxydation die Bildung von Radikalketten unterdrückt. NO besetzt die aktiven Oberflächen unter Bildung von Nitrosylkomplexen. FeS, das keinen Komplex bildet, adsorbiert NO so stark, daß es bei späterem Sauerstoffzutritt an einer rapiden Zersetzung gehindert wird.

[VB 807]

## RUNDSCHEIN

**Über Salze der Xenonsäure** berichten A. D. Kirschenbaum und A. V. Grosse. Die freie Xenonsäure, Xe(OH)<sub>6</sub>, wurde durch Hydrolyse von XeF<sub>4</sub> oder Xenonoxydfluoriden bei 0 °C mit Wasser in 30 bis 40 % Ausbeute erhalten. Fluorwasserstofffreie Lösungen ließen sich durch Zugabe eines geringen Überschusses an Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub> und Abtrennung des gebildeten CaF<sub>2</sub> darstellen. Xenonsäure läßt sich durch Versetzen mit Jodid und Titration des nach



entstandenen Jods mit Thiosulfat bestimmen. Lösungen der sehr schwachen Säure lassen sich bei -20 bis -30 °C wochenlang unzersetzt aufbewahren. Bariumxenat, Ba<sub>3</sub>XeO<sub>6</sub>, wurde bei 0 °C aus Ba(OH)<sub>2</sub>- und Xe(OH)<sub>6</sub>-Lösungen im Molverhältnis 3:1 als weißer, amorpher, schwerlöslicher Niederschlag in Ausbeuten bis zu 100 % gewonnen. Die Löslichkeit in Wasser bei 20 °C beträgt 0,25 g/l. Bei Zimmertemperatur war das Bariumxenat mindestens einen Monat stabil. Bei 125 °C beginnt Ba<sub>3</sub>XeO<sub>6</sub> sich langsam zu zersetzen, bei 250 °C ist die nach



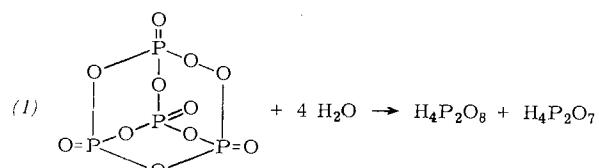
verlaufende thermische Zersetzung vollständig. Auch die Natrium- und Kaliumsalze der Xenonsäure wurden dargestellt. Lösungen dieser Salze sind bei 0 °C und pH ≥ 7 offenbar stabil. / Science (Washington) 142, 580 (1963) / -Ko. [Rd 849]

**Über die Reaktion zwischen Phosphorpanoxyd und Wasserstoffperoxyd** berichten P. W. Schenk und K. Dommain. Handelsübliches P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besteht zum größten Teil aus der „M“-Form, die in einem Molekülgitter kristallisiert (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> mit Urotropin-Struktur). 100-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde aus käuflichem 35-proz. durch Verdampfen und fraktionierte Kondensation gewonnen. In etwas größeren Mengen reagieren P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> explosionsartig unter Sauerstoffentwicklung.

Beim Vermischen beider Komponenten in flüssigem NH<sub>3</sub> trat selbst bei achttätigem Stehen unter Druck keine Reaktion ein, sondern erst beim Abdampfen des NH<sub>3</sub>. Beim Ein-

stäuben kleiner Mengen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in gut gekühltes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hingen die Reaktionsprodukte von der vorhandenen Wassermenge ab. Bei mehr als 90-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden nur Peroxonomonophosphat, Di- und Triphosphat gefunden; bei verdünnterem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstand auch Tetrametaphosphat. Tetrametaphosphat wird in Gegenwart von Säuren von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abgebaut. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 139 (1963) / -Kr. [Rd 841]

Eine verbesserte Synthese für Phosphorperoxyd beschreiben P. W. Schenk und H. Vietzke. Phosphor und Sauerstoff bilden in einer Glimmentladung eine Mischung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit maximal 15 % Peroxyd, die sich als violetter Belag an einem Kühlfinger abscheidet. Das violette Peroxyd ist nur bei niedriger Temperatur beständig; es hat Radikalcharakter. Beim Erwärmen geht es in das farblose Peroxyd P<sub>4</sub>O<sub>11</sub> über, das erst oberhalb 130 °C zerfällt. P<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (I) bildet mit Wasser nur Peroxodiphosphorsäure und Diprophosphorsäure.



Unter den Bedingungen der Peroxydherstellung bildet sich bei Stickstoffzusatz ein violettes Produkt der Zusammensetzung P<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, 2 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, 3 NO. Bei der thermischen Zersetzung gibt es NO<sub>2</sub> ab. Die Hydrolyse führt zu einer im alkalischen Milieu beständigen Stickoxyd-tetrametaphosphorsäure. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 152 (1963) / -Kr. [Rd 840]

Die Herstellung von reinen Salpetrigsäure-Lösungen gelingt nach C. S. Scanley durch Ionenaustausch, wenn man bei niedriger HNO<sub>2</sub>-Konzentration und tiefen Temperaturen arbeitet (die Zersetzung von HNO<sub>2</sub> verläuft nach 4. Ordnung und ist stark temperaturabhängig). Man läßt zu diesem Zweck