

Wegen der hohen Explosivität der sehr stoßempfindlichen Substanz konnte nur eine Analyse mit kleiner Einwaage durchgeführt werden.

CuC_2 (87.6) Ber. Cu 72.60 Gef. Cu 69.9

Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ mit KC_2H_3 : Zu einer Suspension von 1.12 g KC_2H_3 (14.4 mMol) in 100 ccm fl. Ammoniak wird langsam eine Lösung von 1.84 g des Kupfer(II)-Salzes (7.2 mMol) gegeben. Hierbei entsteht eine grüne Lösung, aus der nach Verdampfen des Ammoniaks eine gelbe Masse hinterbleibt. Aus ihr läßt sich bei Zimmertemperatur i. Hochvak. das flüchtige farblose Dimethylbutadiin absublimieren und in einer gekühlten Falle abscheiden. Es wurde durch seinen Schmelzpunkt von 64.5° identifiziert. Der gelbe Rückstand bestand nunmehr aus 0.714 g CuC_2H_3 (7.0 mMol). Die Reaktion verlief also quantitativ nach Gl. (13).

Darst. von $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 12\text{NH}_3$: Eine Lösung von 3.05 g $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (11.9 mMol) und 1.75 ccm Äthylendiamin (26.8 mMol) in 60 ccm fl. Ammoniak wird zu einer Lösung von 2.79 g $\text{NaC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (22.5 mMol) in 50 ccm NH_3 gegeben und 5 Min. zum Sieden erwärmt. Hierbei scheidet sich ein farbloser Niederschlag aus, der nach Filtration und Umkristallisieren aus Äthanol durch seinen Schmelzpunkt von 87° als Diphenylbutadiin (Schmp. 88°) identifiziert wurde. Nach Einengen des blauen Filtrats auf 50 ccm und Kühlen auf -78° fallen violette Kristalle aus, die nach Filtration mit 10 ccm fl. NH_3 gewaschen und bei -78° 20 Min. i. Hochvak. abgesaugt werden. Zur Analyse werden die Proben bei -60° im Stickstoffgegenstrom entnommen und mit Wasser zersetzt. Das gesamte Cu(II) befindet sich in Lösung, das Cu(I) als $\text{CuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in der Fällung. Der Gesamtstickstoff der Verbindung (Äthylendiamin + NH_3) wird nach Kjeldahl bestimmt.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 12\text{NH}_3$ Ber. Cu(I):Cu(II):N = 2:1:14
Gef. 2.09:0.91:14.6

Nach mehrstündigem Abbau dieses Ammoniakats bei Zimmertemperatur i. Hochvak. erhält man das grün-gelbe $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Auch diese Verbindung verliert i. Hochvak. ständig Äthylendiamin und Ammoniak und geht schließlich in ein Gemisch von gelbem $\text{CuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und weißem Diphenylbutadiin über, aus dem letzteres mit Benzol extrahierbar ist.

62. Theodor Wieland und Helga Schwahn*): Zur Struktur und Reaktionsweise organischer Disulfide

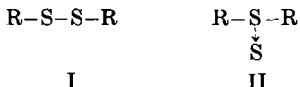
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag

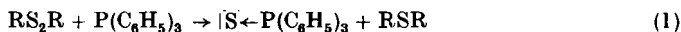
Gemischte Disulfide, die am Schwefel der einen Mercaptanhälfte durch ^{35}S markiert sind, $\text{R-S}^*-\text{S-R}'$, tauschen diesen nicht aus. Hierdurch wird auf chemischem Weg bewiesen, daß neben der linearen Struktur auch nicht in kleinster Menge eine verzweigte vorkommt. Über einige Darstellungsweisen und Reaktionen gemischter Disulfide wird berichtet.

Neben einer linearen (I) hat man früher für organische Disulfide auch eine verzweigte Struktur (II) in Erwägung gezogen.



*) Teil der Dissertat. H. Schwahn, Universität Frankfurt a. M. 1955.

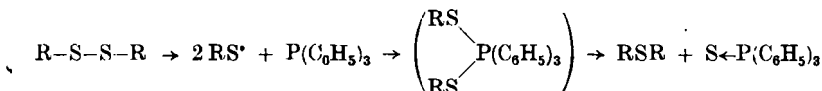
Diese Annahme gründete sich u. a. auf die leichte Eliminierbarkeit eines S-Atoms aus Diallyldisulfid beim Destillieren über Zink¹⁾ oder aus dem cyclischen Diphenylendisulfid beim Erhitzen mit Kupferpulver (Bildung von Dibenzothiophen)²⁾. A. Schönberg, der diesen Reaktionen noch einige weitere hinzufügte, die ebenfalls für eine Verzweigung zu sprechen schienen, nämlich Herausnahme eines S-Atoms aus mehreren Disulfiden mit Triphenylphosphin³⁾ nach



oder die S-Übertragung aus Diallyldisulfid auf Phenylisonitril + Anilin zu Diphenylthioharnstoff

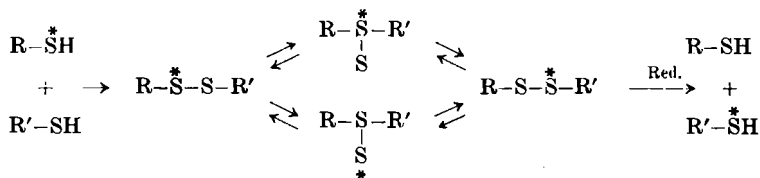


lehnt aber eine verzweigte Struktur ab, da das zuletzt genannte Disulfid mit Cystein nur Allylmercaptan und Cystin, nicht aber Schwefelwasserstoff und Diallylsulfid liefert. Er macht vielmehr für die Entschwefelungsreaktionen Radikalmechanismen verantwortlich⁴⁾ z. B. für (1).



Da auch Röntgen-Diagramm⁵⁾ und Raman-Spektrum⁶⁾ für eine lineare Struktur der organischen Di-(und Poly-)sulfide sprechen, ist man heute allgemein dieser Ansicht.

Wir haben diesen physikalischen Beweisen unter Verwendung des radioaktiven S-Isotops ³⁵S einen chemischen anreihen können, mit dessen Hilfe das Vorliegen auch einer ganz kleinen, physikalisch nicht erkennbaren Menge einer verzweigten, etwa mit der linearen im Gleichgewicht stehenden Reaktionsform nachweisbar gewesen wäre. Dabei gingen wir von der Idee aus, daß in einem gemischten Disulfid, dessen eine Hälfte ³⁵S enthält, dieses Isotop im Fall der Tautomerie seinen Platz mit dem inaktiven S tauschen müßte nach



Bei der anschließenden reduktiven Spaltung sollte dann auch das ursprünglich inaktive Mercaptan R'SH ³⁵S enthalten.

¹⁾ F. W. Semmler, Arch. Pharmaz. **230**, 434 [1892].

²⁾ H. J. Barber u. S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1146; s. a. in der Übersicht von D. S. Tarbell u. D. P. Harnish, Chem. Reviews **49**, 1 [1951].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 892.

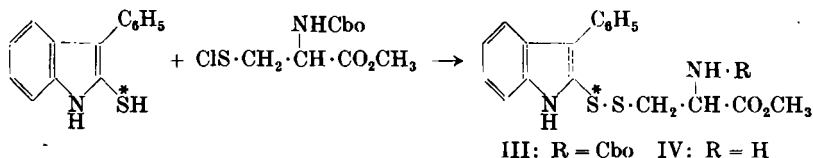
⁴⁾ A. Schönberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 163 [1933]. Zur Nichtexistenz langlebiger Sulfenylradikale s. aber H. Z. Lecher, Science [Washington] **120**, 220 [1954].

⁵⁾ R. N. Haszeldine, Angew. Chem. **66** [1954], u. zwar S. 697.

⁶⁾ F. Fché, Angew. Chem. **67**, 337 [1955].

Gemischte Disulfide

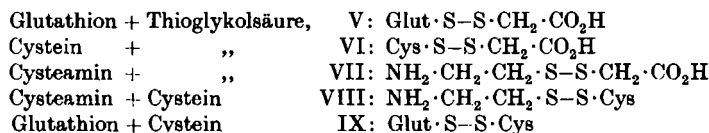
Um diesen Plan zu verwirklichen, mußten einige gemischte Disulfide dargestellt werden. Über diese Körperklasse ist in letzter Zeit auch an anderen Stellen gearbeitet worden^{7, 8, 9}). Man erhält sie z. B. durch Reaktion von Mercaptanen mit Sulfensäurechloriden. Nach dieser Methode haben wir zunächst α -Mercapto-[³⁵S]- β -phenyl-indol mit dem Sulfenchlorid des *N*-Carbobenzoxycystein-methylesters umgesetzt:



Durch Abspaltung des Cbo-Restes mit HBr in Eisessig sollte nun ein Disulfid erhalten werden, dessen basische Komponente, Cystein-methylester, nach der reduktiven Aufspaltung von der ursprünglich radioaktiven aromatischen Komponente durch Verteilung zwischen wäßriger Säure und Äther leicht abtrennbar sein mußte. Das unsymmetrische Disulfid IV erwies sich jedoch als äußerst labil. Schon beim Aufbewahren in Lösung trat rasch weitgehende Disproportionierung in die symmetrischen Disulfide ein, so daß man auch chromatographisch kein reines Präparat für die weitere Bearbeitung in die Hand bekommen konnte.

Glücklicherweise erwiesen sich nicht alle gemischten Disulfide als gleichermaßen instabil. In dem zuerst gewählten Beispiel scheint ein besonders ungünstiger Fall vorzuliegen. So liefert das aromatische Thiol auch bei einer anderen Methode zur Herstellung gemischter Disulfide, der simultanen Oxydation zweier Thiolkomponenten, mit aliphatischen Mercaptanen nur wenig gemischtes Disulfid. Die Bildung des besonders energiearmen symmetrischen Diindolyldisulfids, das zudem in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, läuft wohl in ihrer Geschwindigkeit den anderen Reaktionen den Rang ab.

Bei aliphatischen Thiolen ergab die gleichzeitige Oxydation von 2 verschiedenen etwa gleich molaren Komponenten in wäßriger Lösung bei p_H 8 mit Luft oder im schwach sauren Gebiet mit Jod stets etwa gleiche Mengen an den beiden symmetrischen und den gemischten Disulfiden. Wir erhielten so die Disulfide

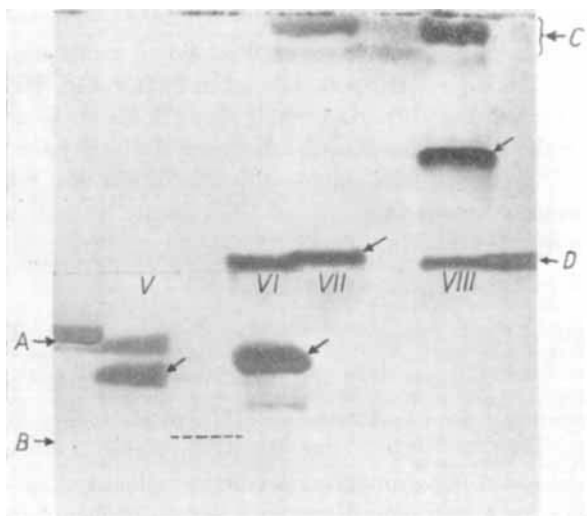


Ihr Nachweis und auch ihre mikropräparative Gewinnung geschah durch Hochspannungs-Papierelektrophorese¹⁰) (s. Abbild. 1).

⁷⁾ Reaktion von Allicin mit Cystein zu einem gemischten Disulfid aus Allylmercaptan + Cystein: Ch. J. Cavallito, J. S. Buck u. C. M. Suter, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1952 [1944].

⁸⁾ A. Schöberl, H. Tauscent u. A. Wagner, Naturwissenschaften **41**, 426 [1954].

⁹⁾ F. Sanger u. A. P. Ryle, Biochem. J. **60**, 535 [1955]; dort auch weitere frühere Literatur. ¹⁰⁾ Th. Wieland u. G. Pfeleiderer, Angew. Chem. **67**, 257 [1955].



Abbild. 1. Papieroelektropherogramm der Ansätze V, VI, VII, VIII (s. Text) mit Vergleichssubstanzen, mit Ninhydrin entwickelt.

Die Pfeile → bezeichnen die verschiedenen gemischten Disulfide.

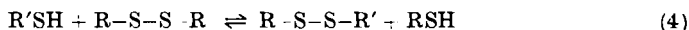
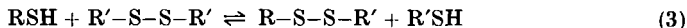
A = Glutathion bzw. sein Disulfid

B = Thioglykolsäure (ninhydrin-negativ, mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak sichtbar zu machen)

C = Cysteamin und Cystamin

D = Cystein bzw. Cystin

Auffallend ist die große Beständigkeit von IX. Hier scheint sogar der Fall vorzuliegen, daß ein unsymmetrisches Disulfid energieärmer ist als jedes symmetrische aus seinen Komponenten. Das geht schon aus seiner großen Bildungstendenz hervor. Oxydiert man nämlich ein Gemisch von Glutathion und Cystein partiell, so beobachtet man als erstes Oxydationsprodukt vorwiegend das gemischte Disulfid. Umgekehrt wird dieses in einer Mischung mit Cystin und Glutathiondisulfid bei der Reduktion mit NaBH_4 langsamer angegriffen. Bei unvollständiger Umsetzung kann es neben den beiden Mercaptanen als einziges Disulfid papieroelektrophoretisch nachgewiesen werden. Im Ansatz, der Disulfide neben Mercaptanen enthält, wobei sich zwischen diesen Komponenten immer dynamische Gleichgewichte einstellen, sind hier die beiden rechten Seiten der Gleichungen 3 und 4 begünstigt



Eine weitere Methode zur Darstellung gemischter Disulfide macht von der Gleichgewichtsreaktion (3) oder (4) direkten Gebrauch. Es ist die Einwirkung eines Mercaptans RSH auf ein symmetrisches Disulfid bei $p_{\text{H}} 8^9, 11$). Mit Hilfe dieser Reaktion gelingt es, bei Anwendung eines Überschusses von RSH praktisch die gesamte Menge des Disulfids $\text{R}'\text{SSR}'$ in das gemischte überzu-

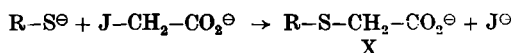
¹¹⁾ M. Tabachnick, H. N. Eisen u. B. Levine, Nature [London] **174**, 701 [1954].

führen. Wir haben von dieser Möglichkeit u. a. Gebrauch gemacht, um kleine Mengen von neutralen Cysteinpeptiden in gemischte Disulfide mit Thioglykolsäure zu verwandeln, die auf Grund ihrer sauren Natur nun leicht elektrophoretisch abgetrennt werden konnten. Vor allem aber wurde sie benützt zur möglichst vollständigen Umwandlung radioaktiver Disulfide in gemischte, indem man auch hierbei einen großen Überschuß des inaktiven Thiols anwandte.

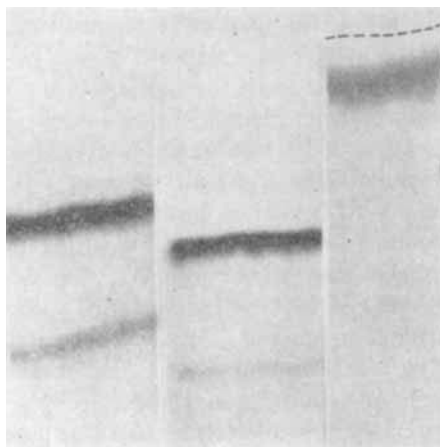
Die Auffassung dieser Reaktionen als Gleichgewichtseinstellungen wird schließlich noch durch eine weitere Beobachtung gestützt, daß nämlich unsere gemischten Disulfide in neutraler oder schwach saurer Lösung beständig sind, sich aber in schwach alkalischer rasch in einem bestimmten Verhältnis zu den symmetrischen disproportionieren, besonders wenn kleine Mengen eines Thiols vorhanden sind. Umgekehrt bilden sich unter denselben Bedingungen gemischte Disulfide aus zwei symmetrischen, wieder in einer Gleichgewichtsreaktion. Diese Reaktion haben wir als besonders einfache zur Darstellung der oben genannten Disulfide ebenfalls herangezogen. F. Sanger⁹⁾, der diese Beobachtungen gleichfalls gemacht hat, deutet die Wirkung des Alkalis, sicher zu Recht, als Hydrolyse der Disulfidbindung zu $\text{RSH} + {}^{\ominus}\text{OSR}$, die nur in ganz kleinem Umfang abzulaufen braucht. Das hierbei gebildete Mercaptan eröffnet sodann den Weg zur Einstellung der Reaktionsgleichgewichte (3) und (4), wobei es sich nach Art eines Katalysators regeneriert. Die Reaktionen (3) und (4) verkörpern unter diesen katalytischen Bedingungen von links nach rechts die Bildung gemischter Disulfide, von rechts nach links ihre Disproportionierung.

Prüfung auf S-Austausch

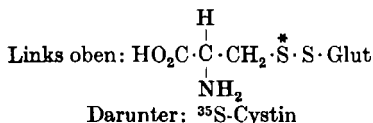
Für unseren speziellen Zweck der Darstellung gemischter Disulfide mit einer ^{35}S -haltigen Komponente, sollte diese natürlich möglichst vollständig ins gemischte Disulfid übergeführt werden. Deshalb haben wir, wie oben erwähnt, die Methode der Umsetzung einer kleinen Menge eines radioaktiven Disulfids mit einem Überschuß eines inaktiven Mercaptans herangezogen und aus ^{35}S -Cystin mit Glutathion oder Thioglykolsäure und aus ^{35}S -Dithiodiglykolsäure und β -Mercapto-äthylamin die jeweiligen gemischten Disulfide hergestellt. Sie wurden auf 30 cm breiten Papierbogen durch Hochspannungselektrophorese abgetrennt und eluiert und mußten dann durch reduzierende Spaltung in die Mercaptane zerlegt werden. Hierzu eignet sich für kleine Substanzmengen nach unseren Erfahrungen am besten NaBH_4 in wäßriger Lösung, von dem ein 5-facher Überschuß in kurzer Zeit vollständige Reduktion bewirkt. Um die schädliche Wirkung des dabei auftretenden Alkalis möglichst gering zu halten, wurde so rasch wie möglich gearbeitet, anschließend zur Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit Essigsäure schwach sauer gemacht und dann durch Zusatz von Jodacetat + Alkali dafür gesorgt, daß die entstandenen SH-Verbindungen durch Alkylierung zu den Thioglykolsäureäthern (X) abgefangen wurden.



Die so entstandenen sauren Thioäther (X) ließen sich durch Papierelektrophorese (50 V/cm) bei p_H 6.5 gut voneinander trennen und durch Radioautographie auf ^{35}S -Gehalt untersuchen. Bei keinem der drei angeführten gemischten Disulfide konnte jedoch Radioaktivität in der vorher inaktiven Komponente festgestellt werden. Wir geben zur Illustration hierfür die Radiogramme des Versuchs mit dem Glutathion-cystein-disulfid (IX) wieder (Abbild. 2). Diese Verbindung ist als obere intensive Linie im linken Teil über



Abbild. 2. Radiogramme der papierelektrophoretischen Auftrennung des S-Austauschversuchs zwischen ^{35}S -Cystein + Glutathion.



Mitte: Dasselbe nach elektrophoretischer Reinigung

Rechts: Carboxymethylthioäther des ^{35}S -Cysteins (X)

----- deutet die Lage des inaktiven Umsetzungsprodukts von Glutathion mit Jodacetat an (ninhydrin-positiv)

der Bande des ^{35}S -Cystins zu erkennen. Nach ihrer Elution und neuerlichen Elektrophorese ist sie im Mittelteil dargestellt; hierbei sieht man an der sehr schwachen Cystinbande, daß nur geringfügige Disproportionierung während dieser Operation eingetreten ist. Im rechten Teil ist nur eine rascher wandernde radioaktive Verbindung sichtbar, die nach Reduktion von IX und Umsetzung mit Jodacetat entstanden ist, nämlich das Cysteinderivat X, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, während das entsprechende Derivat des Glutathions, das weiter zur Anode wandert und mit Ninhydrin sichtbar gemacht werden kann, keine Radioaktivität enthält.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit und der Firma Dr. Hans Schleussner, Frankfurt a. M., für die Überlassung von photographischem Material.

Beschreibung der Versuche

³⁵S-Cystin

Phosphorpentasulfid: 1.5 g roter Phosphor und 4 g elementarer Schwefel mit einem Gehalt von etwa 2 mC ³⁵S werden fein miteinander vermischt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter Durchleiten eines Kohlendioxidstroms vorsichtig bis zum Einsetzen der Reaktion mit freier Flamme erwärmt. Nachdem die exotherme Reaktion abgelaufen ist, wird die graue Masse aus dem Kolben entfernt und unter Luftausschluß aufbewahrt. Man kann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren, doch ist das Präparat für die folgende Umsetzung rein genug.

Thioessigsäure¹²⁾: Das rohe P₂S₅ wird mit 10 ccm Eisessig übergossen und in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Destillierkolben im Ölbad von 130° langsam auf 160° gebracht. Das Rohdestillat geht zwischen 80 und 110° über und wird durch abermalige Destillation (Sdp. 92–95°) gereinigt. Ausb. 3.5 ccm.

Cystin: Diese Aminosäure erhielt man nach A. Schöberl und A. Wagner¹³⁾ aus Thioessigsäure und Acetaminocrylsäure. Die Ausbeute betrug nach dem Umkristallisieren 40% d. Theorie.

Bildung gemischter Disulfide

1. Durch simultane Oxydation zweier Mercaptane: Hierzu werden die wasserlöslichen Mercaptane in etwa gleichmolarem Verhältnis in wenig Wasser mit Natronlauge auf p_H 8 gebracht. Man saugt nun solange Luft durch die Lösung, bis die Reaktion mit Nitroprussidnatrium negativ ausfällt, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt.

2. Durch Umredoxierung: Man versetzt die wäßrige, auf p_H 8 eingestellte Lösung eines symmetr. Disulfids mit einem Überschuß eines zweiten Mercaptans und läßt den Ansatz einige Stunden stehen. Zur Überführung eines radioaktiven Disulfids in ein gemischtes wird ein großer Überschuß des zweiten Mercaptans angewandt, z. B. auf 10 mg ³⁵S-Cystin 50 mg Glutathion. Hiernach findet man praktisch die gesamte Radioaktivität im gemischten Disulfid neben inaktivem überschüssigen Glutathion. Auf diese Weise wurden die in Abbild. 1 dargestellten gemischten Disulfide erhalten. Man erhält sie ebenfalls

3. durch Hälfte austausch aus zwei symmetr. Disulfiden: Hierzu löst man beide symmetr. Disulfide in Wasser, bringt das p_H auf 8, setzt eine kleine Menge eines den Disulfiden zugrunde liegenden Mercaptans zu und läßt mehrere Stunden stehen.

Die Ansätze wurden stets durch Hochspannungspapierlektrophorese¹⁴⁾ analysiert und aufgetrennt. In Abbild. 1 ist das Pherogramm von 4 Ansätzen wiedergegeben. Bei dem dort nicht abgebildeten Gemisch von Glutathiondisulfid, Cystin und gemischtem Disulfid aus Glutathion und Cystein ist das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten bei p_H 6.5 = 6:0.5:4. Zur mikropräparativen Gewinnung führt man die Trennung in 30 cm breiten Papierbogen durch und eluiert die ausgeschnittenen Banden mit Wasser und dampft die Eluate im gefrorenen Zustand über Silikagel i. Vak. ein.

Reduzierende Spaltung mit Natriumborhydrid

Auf 10 mg gemischtes Disulfid, in wenig Wasser gelöst, läßt man portionsweise etwa 50 mg NaBH₄ einwirken, erwärmt kurz im Wasserbad auf 40° und säuert zur Zerstörung des überschüss. Reduktionsmittels mit Essigsäure an. Zur Fixierung der Mercaptane wird mit der doppelten stöchiometrischen Menge Jodessigsäure versetzt und der Ansatz mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Die so erhaltenen Thioäther lassen sich ebenfalls papierelektrophoretisch glatt trennen.

¹²⁾ A. Kekulé, Ann. Chem. Pharmac. 90, 311 [1854].

¹³⁾ Naturwissenschaften 34, 189 [1947].

Versuche mit halbmarkierten gemischten Disulfiden

Nach der zweiten, oben beschriebenen Methode wurde das gemischte Disulfid aus 30 mg ^{35}S -Cystin und 150 mg Glutathion hergestellt, elektrophoretisch bei p_{H} 6,5 gereinigt und vom Papier mit Wasser eluiert. Die aus mehreren Rogen erhaltenen Eluate ergaben nach der Gefrierfärbung 20 mg reines gemischtes Disulfid. Etwa 5 mg davon wurden, wie beschrieben, reduziert und mit Jodessigsäure umgesetzt. Auf dem anschließend erhaltenen Pherogramm war nur im Cysteinderivat (X), nicht aber in dem des Glutathions Radioaktivität festzustellen (Abbild. 2). Zur Sicherheit wurde die Bande des Glutathion enthaltenden Thioäthers durch mehrmalige Papierelektrophorese rein gewonnen. Die Substanz enthielt, wie mit dem Zählrohr festgestellt wurde, keine Aktivität.

Entsprechend verliefen die Versuche mit ^{35}S -Cystein und inaktiver Thioglykolsäure und mit ^{35}S -Thioglykolsäure und inaktivem Cysteamin.

63. Robert Juza und Paul Schmidt¹⁾: Über die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle bei der Sorption von Chlor, Brom oder Jod²⁾

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 20. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Tensimetrische Untersuchungen an einer mit Wasserdampf und Chlor aktivierten Zuckerkohle zeigen, daß Chlor, Brom und Jod in vergleichbarem, jedoch entsprechend der Molekülgröße in sinkendem Ausmaß sorbiert werden.

Die diamagnetische Suszeptibilität der Aktivkohle wird durch die Sorption von Chlor, Brom oder Jod erniedrigt. Die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Menge des sorbierten Halogens stimmen für die drei Halogene weitgehend überein, wenn die Messungen auf Gramm-Atome bezogen werden.

Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität der Aktivkohle weist darauf hin, daß neben der Sorption an der Oberfläche der Graphitkristalle eine Einlagerung der Halogene zwischen die Kohlenstoffebenen des Graphits erfolgt. Es ist wahrscheinlich, daß die Einlagerung von Chlor und Jod durch Reaktionsprodukte zwischen den Halogenen und der Aktivkohle begünstigt wird.

Frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß bei der Sorption von Brom an Aktivkohle³⁾ und an Graphit⁴⁾ die diamagnetische Suszeptibilität von Sorbens plus sorbiertem Brom sich nicht additiv aus den Suszeptibilitäten der Komponenten berechnen läßt, sondern kleiner ist. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß Brom zwischen die Kohlenstoffebenen des Graphitgitters unter Ausbildung des „Brom-Graphits“ eingelagert wird, dessen Existenz auch auf röntgenographischem Weg nachgewiesen ist⁵⁾. Durch die

¹⁾ Dissertat., Heidelberg 1951.

²⁾ 10. Mitteil. über „Magnetochemische Untersuchung von Sorptionsvorgängen“, 9. Mitteil.: R. Juza, P. Schmidt, A. Schmeckenbecher u. P. Jönck, *Naturwissenschaften* **42**, 124 [1955]. Magnetochemischer Nachweis von Chlorgraphit.

³⁾ R. Juza, R. Langheim u. H. Hahn, *Angew. Chem.* **51**, 354 [1938].

⁴⁾ R. Juza, H. Lübke u. L. Heinlein, *Z. anorg. Chem.* **258**, 105 [1949].

⁵⁾ W. Rüdorff, *Z. anorg. Chem.* **245**, 383 [1941].