

**ZUSCHRIFTEN****Nachweis und Bestimmung  
von Ortho-, Pyro- und Metaphosphation nebeneinander.**Von Dr. B. Wurzschmitt und Dr. W. Schuhknecht<sup>1)</sup>.

In obiger Arbeit wird zur Phosphorsäurebestimmung die v. Lorenzsche Methode genannt, die von Neubauer u. Lücker etwas abgeändert ist und als einziges Zitat deren Arbeit aus dem Jahre 1912 angegeben<sup>2)</sup>. Seitdem haben neuere Arbeiten, auf die hier wenigstens durch Angabe der Zitate aufmerksam gemacht sei<sup>3)</sup>, ergeben, daß die alte Arbeitsvorschrift der sonst so vorzüglichen Lorenzschen Methode an einigen Stellen nicht scharf genug gefaßt ist, um verschiedene Fehlermöglichkeiten mit Sicherheit zu vermeiden, die sich bei genauen Bestimmungen unliebsam bemerkbar machen können. Neuere noch nicht abgeschlossene Versuche haben ferner gezeigt, daß bei der Entfernung des Acetons durch Evakuieren der Grad der Luftverdünnung doch eine erhebliche Rolle spielt; beim Arbeiten mit der Wasserstrahlpumpe treten bei genügendem Wasserdurchdruck merkbare Störungen nicht auf, das Aceton wird bei wachsender Luftverdünnung stufenweise entfernt, 2 Mol. verbleiben offenbar in verhältnismäßig fester Bindung im Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlag.

In vielen Fällen der Praxis ist die für gewöhnlich erreichbare Genauigkeit bei der Größe des Moleküls des Niederschlags genügend, auch wenn man die beschriebenen Fehlerquellen nicht berücksichtigt. Für wissenschaftliche Arbeiten muß aber das Bestreben maßgebend sein, alle erkannten Fehlermöglichkeiten zu vermeiden und zu prüfen, ob nicht noch weitere vorhanden sein können. Die Genauigkeit kann auf mindestens 0,1% gesteigert werden.

Dr. W. Spengler,  
Kali-Chemie A.-G., Berlin, Analyt. Abt. des Zentrallaboratoriums.

**Erwiderung.**

Wir danken Herrn Dr. Spengler für seine Mitteilung, in der er unsere Angabe auf Seite 772 unten, daß zur Phosphatbestimmung nicht nur die von uns angewandte Methode nach Lorenz-Neubauer-Lücker, sondern auch die anderen bekannten Methoden durchaus anwendbar seien, durch Angabe von neueren Arbeiten und Literaturstellen ergänzt.

B. Wurzschmitt. W. Schuhknecht.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **52**, 711 [1939].<sup>2)</sup> Z. analyt. Chem. **51**, 161 [1912].<sup>3)</sup> W. Spengler, ebenda **110**, 521; **111**, 241 [1957]; **114**, 380, 405 [1958]; **117**, 101, 109 [1959]; L. Tössig, ebenda **115**, 16 [1960].**VERSAMMLUNGSBERICHTE****Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie  
und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.**

Colloquium am 9. April 1940.

W. Holzmüller u. E. Jenckel: Beitrag zur Theorie der plastisch-elastischen Verformung amorpher Festkörper<sup>1)</sup>.

Bei der Betrachtung des plastisch-elastischen Verhaltens und der Nachwirkungserscheinungen haben sich die Vorstellungen von W. Kuhn<sup>2)</sup> bei der Erklärung der Relaxation der Spannung als fruchtbar erwiesen. Kuhn spricht von zahlreichen Bindungsmechanismen, die durch einzelne Relaxationszeiten gekennzeichnet sind. Es lassen sich diese Betrachtungen wesentlich erweitern, und zur Erklärung der bei der Verformung anfänglich bestehenden Abweichungen gegenüber der Maxwell'schen Formel sowie der elastischen Nachwirkungserscheinungen benutzen. Man kann einen amorphen Festkörper modellmäßig mit einer Anzahl parallel gekoppelter Federn und in Zylinder reibender Kolben vergleichen, wovon jedes Einzellement des Modells einer bestimmten Art der einzelnen Bindungsmechanismen entspricht. Trotz konstanter Gesamtbelastung werden die an den einzelnen Bindungsmechanismen angreifenden Kräfte zeitlich verändert sein, in dem Gebiete mit kleinen Relaxationszeiten mit der Zeit mehr oder weniger entlastet werden und umgekehrt. Nach Entlastung werden für die einzelnen Gebiete momentan Zug- und Druckspannung bestehen bleiben.

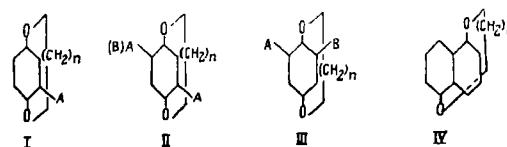
Schreibt man die Maxwell'sche Gleichung für jeden Bindungsmechanismus auf und eliminiert die Verformungsgeschwindigkeit, so erhält man ein System von linearen Differentialgleichungen für die Spannungen, deren Lösungen sich vollständig bestimmen lassen. Für die Verformung nach Belastung ergibt sich eine konstante anfänglich elastische Gestaltänderung, ein der Zeit proportionales

Fließen und eine für das anfängliche Fließen charakteristische Krümmung der Verformungskurve durch  $(n-1)$  Exponentialfunktionen entsprechend  $n$  Bindungsmechanismen. Nach Entlastung erhält man dieselbe Beziehung, jedoch haben die Exponentialfunktionen umgekehrte Vorzeichen und verschwindet das zeitproportionale, lineare Glied. Für zwei Bindungsmechanismen deckt sich diese Formel mit der empirischen Beziehung von Taylor, Mc Namara und Sherman<sup>3)</sup> und entspricht auch der auf andere Weise erhaltenen Formel von Bennewitz und Rötger<sup>4)</sup>. Es werden Messungen der Verformung am glasigen Selen erklärt und einige Relaxationszeiten zahlenmäßig errechnet und deren Temperaturverlauf bestimmt.

**A. Lüttringhaus u. H. Gralheer: Eine neue Art optisch aktiver Verbindungen. (Vorgetragen von H. Gralheer.)**

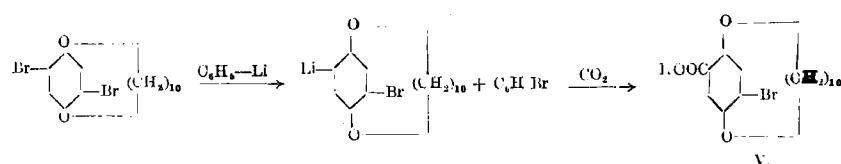
In einer Reihe von Untersuchungen hat A. Lüttringhaus gezeigt, daß sich aromatische Dioxyverbindungen in ungewöhnlichen, z. B. m-, p-, amphiphilen und ähnlichen Stellungen durch intramolekularen Ringschluß in glatter Weise überbrücken lassen. An dieser hierdurch erschlossenen neuen Gruppe kondensierter Ringsysteme konnten bereits weitreichende Ergebnisse über Starrheit, Raumfüllung und Valenzwinkel organischer Verbindungen erhalten werden.

Aus Modellbetrachtungen ergab sich weiterhin, daß gewisse Substanzen dieses Typs in Spiegelbildern auftreten müssen, die nicht zur Deckung zu bringen sind; sie enthalten kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und stellen eine neue Stoffklasse mit Atropisomerie dar. Die Asymmetrie wurde an geeignet substituierten Hydrochinon-(I—III) wie auch an unsubstituierten 2,6- bzw. 1,5-Dioxy-naphthalinpolymethylenäthern (IV) erwartet. Die Asymmetrie kommt dadurch zustande, daß bei der Cyclisation infolge der freien Drehbarkeit der Äther-Sauerstoff-Bindung die Polymethylenkette sowohl nach der einen wie nach der anderen Seite der Ebene des aromatischen Kernes den Ring schließen kann. Voraussetzung ist die genügende Enge der Brücke bzw. eine genügende Größe der Substituenten des Benzolringes — beim Naphthalin sollte die Raumfüllung der aromatischen Kerne genügen —, um ein Durchschwingen des Benzolringes bzw. des Naphthalingerüstes durch den ihm umfassenden Polymethylenring, was Racemisation bedeuten würde, zu verhindern.



Die Darstellung einer Reihe derartiger Äther gelang leicht; die Schwierigkeit bestand darin, eine aktive Gruppe, z. B. COOH-, SO<sub>3</sub>H-, NH<sub>2</sub>- usw., einzuführen, mit deren Hilfe es gelang, über die Salze optisch aktiver Basen oder Säuren die Racemate in die optischen Antipoden zu spalten. Eine Einführung solcher Gruppen vor der Cyclisation verbot sich infolge zu erwartender Komplikationen beim Ringschluß. Die Einführung in die fertigen Äther mittels Aluminiumchlorid sowie direkte Sulfurierung oder Nitrierung scheiterte an der Empfindlichkeit der Verbindungen.

Erfolgreich verlief schließlich der Versuch, über die Brom-Lithium-Austauschreaktion nach Wittig, Pockels u. Dröge im 2,5-Dibrom-hydrochinon-dekamethylenäther ein Bromatom durch eine Carboxylgruppe zu ersetzen:



Der so gewonnene 4-Brom-gentisinsäure-dekamethylenäther (V) (Schmp. 114—115°) ließ sich über das Strychninsalz spalten, wobei die negativ drehende Form vom Schmp. 154°,  $[\alpha]_D^{25} -37,5^\circ$  isoliert wurde. Die aus der Mutterlauge des Strychninsalzes wieder gewonnene Säure ergab dann über das Cinchoninsalz ohne Schwierigkeit den anderen Antipoden. Schmp. 154°,  $[\alpha]_D^{25} +36,7^\circ$  (beide in Aceton).

Durch Zusammenschmelzen gleicher Teile der beiden Säuren wurde das ursprüngliche Racemat vom Schmp. 115,5° zurückgewonnen. Das aktive Natriumsalz behielt, in wässriger Lösung 1 h auf 90° erhitzt, seine Drehung unverändert bei. Daß bei dieser Temperatur noch keine Racemisation erfolgt, spricht für die Richtigkeit der aus den angegebenen früheren Versuchen gewonnenen Erkenntnisse über Starrheit und Raumfüllung bei den betrachteten Systemen.

<sup>1)</sup> Erscheint demnächst in Z. physik. Chem. Abt. A.<sup>2)</sup> Diese Ztschr. **52**, 289 [1939].<sup>3)</sup> J. Soc. Glass Technol. **21** [88], 61 [1937].<sup>4)</sup> Physik. Z. **40**, 416 [1939].