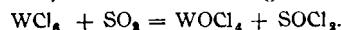


# Chemisches Institut der Universität Greifswald.

Colloquium am 20. Februar 1942.

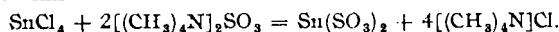
H. Hecht, Greifswald: Beiträge zur Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

Nach einem vergleichenden Überblick über die charakteristischen Merkmale der Lösungsmittelsysteme in Wasser, flüssigem Ammoniak und Schwefeldioxyd werden vor allem die zwischen Neutralisationsreaktionen in wässrigen Systemen und neutralisationsanalogen Reaktionen in Ammoniak sowie Schwefeldioxyd als Lösungsmittel bestehenden Analogien besprochen<sup>5)</sup>. Derartige Vergleiche lassen sich auch im Hinblick auf viele andere Reaktionen, z. B. die Solvolyse, anstellen. Im Sulfitosystem ist allerdings nur eine partielle Solvolyse zu beobachten. So geht z. B. entsprechend der bekannten Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und gasförmigem Schwefeldioxyd, die zu Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid führt, auch in flüssigem Schwefeldioxyd die Solvolyse nur bis zum Phosphoroxychlorid. Wolframhexichlorid wird ebenfalls nur teilweise „sulfitolyisiert“, nach der Gleichung:



$WOCl_4$  fällt hierbei in schönen roten Kristallen an ohne Beimengung weiterer Oxychloride, die bei anderen Darstellungsverfahren stets mitgebildet werden.

Auch der amphotere Charakter vieler Metalloxyde zeigt sich nicht nur bei Reaktionen in wässrigem Medium. Analog den komplexen Verbindungen vom Typus  $K_2[Zn(OH)_4]$  bilden sich beim Versetzen einer Lösung von Tetramethylammoniumsulfat, also einer basenanalogen Verbindung, in Schwefeldioxyd mit dem Salz eines amphoteren Metallslösliche Verbindungen vom Typus  $\{[CH_3)_4N\}_4\{Al(SO_3)_3\}$ . Die Bildung solcher Salze lässt sich durch konduktometrische Titration verfolgen. So ist auf Grund der Titrationskurven bei der Bildung entsprechender Sulfitostannate folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:



Das gebildete Stannat sulfat fällt hier wie das bei der entsprechenden Reaktion im Aquosystem gebildete Hydroxyd aus und löst sich dann wieder im Überschuss des basenanalogen Fällungsmittels gemäß der Gleichung:



<sup>5)</sup> G. Jander, Naturwiss. 28, 779 u. 794 [1939].

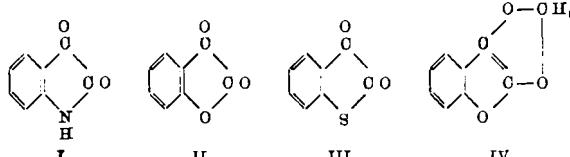
## RUNDSCHEID

**Eine Hochspannungsanlage für 1,25 Mio. Volt**, die gegenüber den früheren ähnlichen Philips-Modellen vergrößert und verbessert ist, samt einem Kanalstrahlrohr für Atomumwandlungszwecke beschreiben Heijen und Bouwers. Die Anlage steht im Röntgenlaboratorium der Firma. Es lassen sich damit ebensoviel Neutronen erzeugen wie mit 5 kg Ra + Be.

Die gleichen Verfasser beschreiben einen Zählrohrverstärker mit dünnwandigem Zählrohr. Das Gerät arbeitet mit Netzzanschluß (Wechselstrom). Die zum Zählrohrbetrieb erforderliche Hochspannung wird durch Selengleichrichter und Kondensatoren erzeugt. — (Philips' techn. Rdsch. 6, 46, 74 [1941].) (58)

**Als Fluoreszenz-Indicator** ist die 2,3-Oxynaphthoësäure sehr geeignet, weil sie in stärker saurem Medium überhaupt nicht fluoresciert. Das Fluoreszenz-Maximum liegt bei pH 6,4—6,8. — (G. Manelli, Ann. chim. applicata 31, 415 [1941].) (59)

**Ein bemerkenswerter Unterschied im Verhalten analoger N-, O- und S-Ringe** ergibt sich im Verhalten von Isatin (I) einerseits, Cumaran-dion (II) und Thionaphthenchinon (III) andererseits gegenüber Diazomethan: Während I (oder sein

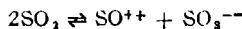


N-Methylderivat) mit  $CH_2N_2$  ein Äthylenoxyd bildet oder Ringerweiterung zum 1-Methyl-3-oxy-2-chinolon erleidet (vgl. B. Eistert, diese Ztschr. 54, 104 [1941], links unten), erhält man aus II und III mit  $CH_2N_2$  Methylen-äther, z. B. IV. — (A. Schönberg u. Mitarb., J. chem. Soc. London [1941], 348.) (41)

**Derivate des 7-Pyrindols** erhält man nach H. Kägi auf folgendem Wege: 2-Amino-pyridin-3-carbonsäure (I) wird durch Eintragen ihres Chlorids (bzw. dessen Hydrochlorids) in überschüssiges Diazomethan in das Diazo-keton II umgewandelt. Dieses ließ sich zwar nicht nach dem Verfahren von Arndt u. Eistert (vgl. diese Ztschr. 54, 124 ff. [1941]), in die 2-Amino-pyridin-3-essigsäure (III) überführen; dagegen erleidet es beim Eintragen in Dimethyl-anilin bei 125—180° unter  $N_2$ -Abspaltung die ent-

In ähnlicher Weise lässt sich auch ein amphoteres Verhalten im Sulfitosystem bei Al, Ga, Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup> sowie in gewisser Weise bei Si nachweisen.

Schließlich wird darauf hingewiesen, daß auch entsprechend der Auflösung amphoterer Metalle wie Al, Zn, Sn in Alkalihydroxydlösungen sich diese Metalle wenigstens teilweise in flüssigem Schwefeldioxyd lösen können, so z. B. Zinn bei Zimmertemperatur. Analog der mit der Auflösung verbundenen Entwicklung von Wasserstoff im Aquosystem müßte sich nach dem Dissoziationschema in flüssigem Schwefeldioxyd



SO entwickeln. Dieses entsteht aber nicht, es zerfällt offenbar sofort in Schwefeldioxyd und Schwefel, wobei sich der entstehende Schwefel mit Sulfitionen zu Thiosulfat verbindet, das nach der Auflösung von Metallen stets nachgewiesen werden konnte. Eine eingehendere Untersuchung der hierbei stattfindenden Reaktionen ist noch im Gange.

## Berichtigung.

Dr. P. Dickens und Dr. W. Middel, Duisburg-Huckingen: Zur Judgewinnung aus Hochofenflugstaub.

Dieser Versammlungsbericht, der in unserer Zeitschrift 55, 51 [1942] erschien, ist in verschiedenem zu berichtigen:

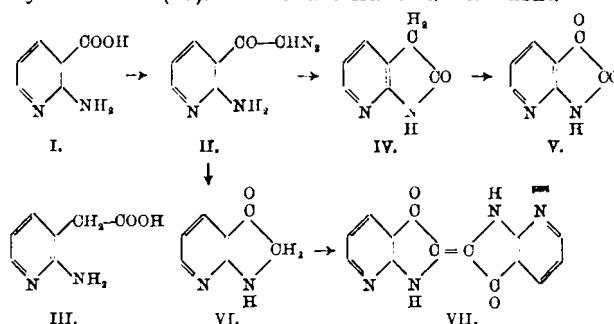
So heißt es eingangs: der Gichtstaub enthalte 0,01—0,05% Jod. Diese Mengen sind aber nicht im Gichtstaub, sondern im Hochofenflugstaub enthalten, der bei der elektrischen Gasreinigung anfällt. Die Bezeichnungen „Flugstaub“ und „Gichtstaub“ müssen auseinandergehalten werden, fallen sie doch im Verhältnis 1:25 an, und außerdem ist ihre chemische Zusammensetzung ganz verschieden.

Im 2. Absatz des Referates heißt es, die Kalium-Gewinnung lohne sich in Form von  $KCl$ ,  $K_2CO_3$  und  $K_4Fe(CN)_6$  für die Düngung. Bei dem in dem Vortrag entwickelten Verfahren wird das Kalium ausschließlich als Kaliumchlorid gewonnen, abgesehen davon, daß  $K_2CO_3$  und  $K_4Fe(CN)_6$  für Düngzwecke ungeeignet sind.

Im Schlussatz heißt es, aus 1000 kg Flugstaub ließen sich 175 g Kaliumchlorid gewinnen. Hier muß es heißen 175 kg.

Dr. Middel wird in dieser Zeitschrift oder in der „Chemischen Technik“ demnächst ausführlich über den Gegenstand im Aufsatztteil berichten.

sprechende Umlagerung zu dem Lactam dieser Säure, dem 7-Pyr-oxindol (IV). Dieses läßt sich nach den üblichen



Verfahren zum 7-Pyr-isatin (V) oxydieren. Behandelt man das Diazoketon II mit verd.  $H_2SO_4$ , so erhält man das mit IV isomere 7-Pyr-indoxyl (VI), das z. T. in den 7,7'-Di-pyr-indigo (VII) übergeht. Letzterer ist im Gegensatz zum bekannten 4,4'-Di-pyr-indigo von Sucharda gegen NaOH (und gegen Säure) unbeständig, läßt sich aber in Alkali-carbonat-Lösung mit Hydrosulfit verküpen und zieht auf Baumwolle mit blauer Farbe auf. — (H. Kägi, Helv. chim. Acta 24, 141 E (Engi-Sonderheft) [1941].) (28)

Die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Fettsäuren gehören etwa der Reihe Valeriansäure bis Caprinsäure an. Die letzten Fraktionen enthalten Carbonsäuren mit mehr als 10 C-Atomen; ungesättigte Fettsäuren treten nur in untergeordnetem Maße auf. Das Rohfettsäuregemisch war schwefelfrei. — (H. Stinzenbörfer, Techn. Mitt. Krupp. Forschungsber. 5, 34 [1942].) (52)

**Ozon in haltbarer, fester Form** gewinnt E. Schröder, Berlin, dadurch, daß er eine an sich nicht haltbare Lösung von  $O_3$  in Wasser (mit oder ohne Zusatz von Salzen oder  $CO_2$ ) oder in anderen Lösungsmitteln (z. B. Eisessig,  $CCl_4$ ) rasch erstarren läßt. Z. B. wird  $O_3$  in Wasser gelöst bzw. Wasser mit  $O_3$  oder  $O_3$ -haltigen Gasen gesättigt und durch rasches Erstarrenlassen der Lösung (z. B. bei —70°) das Ozoneis gewonnen. Es gelang, ~15 Millimole  $O_3/1H_2O$  aufzulösen und 80% davon in die erstarrende Lösung zu überführen. Enthält die Lösung 7 Millimol  $O_3/l$ , so enthält das Ozoneis nach 2 Tagen 5,6, nach 39 Tagen noch 5,1 Millimol/l. Ozoneis ist ungefährlich und transportabel. Außer Kälte wirkung besitzt es ausgezeichnetes Frischhaltungsvermögen, insbes. da die Diffusion des  $O_3$  nahe dem