

Glühlampe mit der kleinen Quecksilberlampe HQE gearbeitet, die seit einiger Zeit für das *Pulfrich*-Photometer geliefert wird. Die dadurch erzielte etwa 50fache Helligkeit konnte ausgenutzt werden, um sogar bei diesem Filter die Abhängigkeit der Streuung von der Leuchtdichte zu messen; somit war ein Vergleich möglich mit S 57, dessen Schwerpunkt etwa mit der Lage des Maximums der Augenempfindlichkeitskurve zusammenfällt und mit dem ebenfalls bei 3 um je eine Zehner-Potenz auseinanderliegenden Leuchtdichten gemessen wurde. Für S 75 ließ sich dies mangels einer geeigneten in diesem Spektralbereich ausreichend intensiven Lichtquelle nicht erreichen. Das Ergebnis der Meßreihen ist in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Filter: S	43	43	43	47	50	53	57	57	57	61	72	75	
Leuchtdichte in Größenordnung v. asb	1	10	100	1	1	1	1	10	100	1	1	1	asb
Beobachter I	4,4	2,9	2,1	3,3	5,4	3,8	3,0	1,8	2,0	5,0	6,1	5,3	dE/E %
Beobachter II	3,4	2,5	2,2	2,9	3,7	2,4	2,4	1,7	1,5	3,8	2,7	2,3	„
Beobachter III	4,1	2,9	2,7	3,3	3,9	3,6	3,4	2,4	2,0	3,7	3,5	3,7	„
Beobachter IV	4,3	2,7	2,5	2,8	6,0	4,4	3,8	3,1	2,9	5,9	6,0	7,2	„
Mittel:	4,1	2,8	2,4	3,1	4,7	3,6	3,2	2,2	2,1	4,6	4,6	4,6	„

Tabelle 2

Streuung der Extinktionsmessung ($E = 0,3$) in verschiedenen Spektralbereichen bei gleicher Leuchtdichte

Offensichtlich sind im Violett und Rot die Streuungen etwas größer, jedoch ist weder im Mittel noch auch bei den einzelnen Beobachtern ein ausgesprochener Gang über den ganzen Spektralbereich festzustellen. Besonders auffallend ist der bei allen Beobachtern auftretende große Fehler bei S 50, der auch in Meßreihen anderer Autoren zum Ausdruck kommt¹⁾. Schon im Verlaufe der Messungen wurde von allen Beobachtern dieses Filter als „unangenehm“ bezeichnet; eine Erklärung für diesen Effekt ließ sich bisher nicht geben. Klarheit wäre darüber nur zu schaffen bei Wiederholung der Messungen unter Benutzung eines Monochromators und exakter Bestimmung der Gesichtsfeldhelligkeit mit Hilfe eines Flimmerphotometers o. ä. Es sei noch bemerkt, daß bei subjektivem Vergleich S 50 wesentlich dunkler und in seiner Brillanz schlechter erscheint als das benachbarte S 47, obwohl die beiden Filtern zugehörigen asb-Werte von derselben Größenordnung sind. (Siehe Tabelle 1). Diese Anomalie ändert aber nichts an dem grundsätzlichen Ergebnis der Messungen, daß die Einstellstreuung dJ/J sich nur sehr wenig mit der Wellenlänge ändert und daß demnach die häufig festgestellte Zunahme der relativen Streuung an den Grenzen des sichtbaren Spektralgebiets praktisch allein der geringen Gesichtsfeldhelligkeit der benutzten Filter zuzuschreiben ist, deren großer Einfluß auf die Meßgenauigkeit ja bekannt ist.

Für die Praxis ergibt sich daraus im Falle hoher Ansprüche an die Meßgenauigkeit die Notwendigkeit, an den Grenzen des Sichtbaren oder ganz allgemein bei Filtern mit zu geringer Gesichtsfeldhelligkeit die Leuchtdichte soweit zu erhöhen, daß das Auge in seinem physiologisch günstigen Helligkeitsbereich arbeiten kann.

Im übrigen bestätigen die Zahlenwerte der Tabelle 2 erneut die mehrfach geäußerte Ansicht²⁾, daß eine Einstellstreuung $dJ/J = 0,01$ ein Minimum darstellt, das nur unter besonders günstigen Bedingungen erreicht werden kann, denn die relativen Fehler sind trotz der Häufung der Messungen (je 320 Einzelwerte) wesentlich größer, als die nach Gleichung (1) für $E = 0,3$ und $dJ/J = 0,01$ berechnete Streuung (1,4 %), und zwar auch bei Leuchtdichten, die mit Sicherheit noch im physiologisch günstigen Bereich liegen. Da der Instrumentenfehler des *Pulfrich*-Photometers (Ablesestreuung der Meßtrommel) nach *Keck*¹⁾ bei $E = 0,3$ etwa 0,4 % beträgt, ergibt sich aus dem kleinsten von uns beobachteten relativen Extinktionsfehler von 2,1 % (Tab. 2) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz eine Einstellstreuung von etwa 1,4 % die wesentlich größer ist, als von *Keck* angegeben wird (0,8 %). Daraus muß man schließen, daß die optimale Genauigkeit offenbar nur von besonders geübten Beobachtern und unter günstigsten Bedingungen erreicht werden kann, in der Praxis aber meistens wesentlich unterschritten wird.

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit bei visuellen Photometern ist in neuerer Zeit vorgeschlagen worden³⁾, im Vergleichsstrahlengang eine Hilfsschwächung bekannter, der zu messenden Extinktion möglichst gleicher Extinktion einzuführen. Nach den von *Keck* berechneten Fehlerkurven läßt sich auf diese Weise die relative Streuung dE/E bei Extinktionen von 4 bis 5 auf etwa 0,1 % herunterdrücken. Bei so hohen Extinktionen sind natürlich ausserordentlich hohe Leuchtdichten (10^6 bis 10^8 asb) notwendig, die bei Verwendung von Filtern nur selten zur Verfügung stehen und höchstens mit Quecksilberhöchstdrucklampen, im roten Spektralgebiet aber überhaupt nicht erreichbar sein dürften.

Weiter ist in Betracht zu ziehen, daß eine Genauigkeitssteigerung mittels einer Hilfsschwächung nur dann möglich ist, wenn man als Hilfsschwächung eine Lösung des zu bestimmenden Stoffes bekannter Konzentration verwendet, weil sonst bei den hohen Extinktionen und den relativ breiten Filtern außerordentlich große Farbtonunterschiede auftreten würden, die ein starkes Anwachsen von dJ/J und damit des relativen Fehlers der Messung zur Folge haben⁴⁾. Andererseits dürfte es nur wenige Stoffe geben, die bei derartig hohen Leuchtdichten im Bereich einer Absorptionsbande nicht photochemische Veränderungen erleiden. Die von *Keck* geäußerte Ansicht, daß man „mit dem *Pulfrich*-Photometer bei Anwendung von Hilfsschwächungen eine Genauigkeit erreicht, die mit lichtelektrischen Geräten nur schwer erhältlich ist“, ist deshalb höchstens unter den von *Keck* vorausgesetzten idealisierten Bedingungen, aber keineswegs für die praktische Messung zutreffend. Man erreicht im Gegenteil, wie die Praxis zeigt, mit lichtelektrischen Geräten ohne großen instrumentellen Aufwand mühelos eine relative Streuung der Extinktion von 0,1 %, und zwar selbst noch bei Extinktionen von $E \sim 0,1$ und entsprechend geringen Leuchtdichten⁵⁾, was als ein wesentlicher und bei visuellen Messungen grundsätzlich ausgeschlossener Vorteil der lichtelektrischen Messung anzusehen ist. Eingeg. 28. Mai 1947. [A 41]

¹⁾ G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin 1941.

²⁾ B. Mader, Chem. Technik 16, 165 [1943]; G. Hansen, Ztschr. 5. Folge 117 [1944].

³⁾ G. Kortüm u. J. Grambow, diese Ztschr. 53, 183 [1940].

Versammlungsberichte

Chemisches Colloquium der Universität Berlin

18. April 1947. Dr. F. JUST, Berlin: Biosynthese des Vitamins B_1 .

Vortr. und seine Mitarbeiter haben die Vitamin B_1 -Wirkung von abgeänderten Aneurin-Molekeln untersucht. Der Ersatz der CH_2 -Brücke zwischen dem Pyrimidin- und Thiazol-Ring durch die CH_2-CH_2 -Gruppe veränderte die Vitaminwirkung kaum; bei Ersatz der CH_2 -Gruppe am Pyrimidin-Ring durch C_2H_5 oder C_3H_7 nahm die Wirkung ab; bei Substitution der Amino-Gruppe am Pyrimidin-Ring verschwand sie vollständig.

Bierhefe hat von allen Hefearten den höchsten B_1 -Gehalt: 250 γ/g . Bei ihrer aeroben Züchtung sank der B_1 -Gehalt auf 35 γ/g . Läßt man die Wuchshefe *Torula* in B_1 -freiem Medium gären, findet eine Steigerung des Vitamingehaltes statt von etwa 20 auf 30 γ/g . Wenn man Wuchshefe in den üblichen Substraten, z. B. Malzwürze, gären läßt, tritt eine starke Steigerung des B_1 -Gehaltes ein: Das in der Nährlösung enthaltene B_1 geht in die Hefe über. Diese Speicherung des Vitamins in der Hefe ist abhängig von der Konzentration des B_1 in der Nährlösung. Im Extremversuch konnte der Vitamin B_1 -Gehalt der Wuchshefen bis auf 3000 γ/g gebracht werden.

In der Aneurin-freien Melasse gezüchtete Hefe enthält Vitamin B_1 , woraus folgt, daß die Melasse die Vorprodukte der biogenen B_1 -Synthese enthalten muß. Versuche ergaben, daß *Torula*, ferner Back- und obergärige Bierhefe, auch einige Mikroorganismen, in denen das Vitamin zugrundeliegenden Pyrimidin- und Thiazol-Derivaten Aneurin (als Cocarboxylase) im Gärungsstoffwechsel mit 100 %iger Ausbeute zu synthetisieren. Diese Synthese ist unabhängig vom Zuckerumsatz. Beim Zusatz der Vitamin-Spaltprodukte im Atmungsstoffwechsel traten im Gegensatz zum Gärungsstoffwechsel Verluste ein. Bemerkenswert ist, daß die Vitamin B_1 -autotrophe *Torula* also Aneurin bzw. Cocarboxylase zu synthetisieren vermag.

Nach E. und R. Abderhalden können auch Tiere (Ratten, Tauben) am Leben erhalten werden, wenn in ihrer sonst Aneurin-freien Nahrung die Komponenten, aus denen sich das Vitamin aufbaut, enthalten sind. (Darmbakterien). Es ist noch nicht zu entscheiden, ob die Zelle eine Verknüpfung der Pyrimidin- und Thiazol-Komponente des Aneurins durchführt. Es sprechen aber dafür die glatte Reaktion, ihre Vollständigkeit und die hohe Ausbeute.

-Ni.

—VB 6—

Tagung der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vom 15.-18. April 1947

Die von der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg einberufene Tagung wurde am 15. April um 9 Uhr durch den Vorsitzenden Herrn Prof. Freudenberg eröffnet. Er begrüßte die zahlreich erschienenen Teilnehmer und Gäste und dankte allen, die sich um die Vorbereitung verdient gemacht hatten.

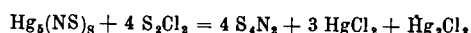
Dienstag Vormittag:

Vorsitzender: Prof. Klemm

A. MEUWSEN, Erlangen: Über das sogenannte Stickstoffpentasulfid.

F. L. Usher¹⁾ erhielt 1925 aus S_8N_4 und S durch Erhitzen im Vakuum wenige Milligramm einer tiefroten Flüssigkeit, die er als Stickstoffpersulfid NS_2 bezeichnete. Er wies schon auf die auffallende Ähnlichkeit seiner Verbindung mit dem sog. Stickstoffpentasulfid hin, das Muthmann und Clever²⁾ 1897 aus S_8N_4 und CS_2 durch Erhitzen im Autoklaven gewonnen haben wollten. Usher zweifelt an der Einheitlichkeit dieser Substanz und meint, daß sie auch eine Lösung von S in NS_2 sein kann. Zur Klärung wurden die Angaben von Muthmann u. Clever nachgeprüft; der S-Gehalt des gewonnenen Produkts wich jedoch immer sehr von dem für die Formel N_2S_5 erforderlichen Werte ab. Wurde jedoch abweichend von der Vorschrift der Autoren ihr Präparat bei etwa 30° der Hochvakuumdestillation unterworfen, so ging in kleiner Ausbeute eine rote Flüssigkeit über, deren N-Wert recht gut der Verbindung von Usher entsprach, deren Molekulargewicht (Usher hat keine Bestimmung ausgeführt) ihr jedoch die Formel S_8N_4 zuordnete.

Die gleiche Verbindung wurde noch auf einem völlig neuen Weg erhalten. Es gelang durch Umsetzung von farblosem (HSN)₄³⁾ mit Hg(2)-Salz die olivgrüne Verbindung $Hg_3(NS)_2$, d. i. 3 $Hg(NS)_2$, $Hg_3(NS)_2$ zu erhalten, die sich mit S_2Cl_2 in CS_2 -Lösung wie folgt umsetzt:



Die Verbindung ist eine dunkelrote in stärkeren Schichten schwarz aussehende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Sie ist unbeständig; Temperaturen von schon etwa 40° bewirken rasche S-Abspaltung. Konz. Alkalilauge verseift rasch, wobei der gesamte N als NH_3 entbunden wird. Somit ist die Substanz sicher nicht das Seitenstück zum N_2O_4 , sondern ein Tetraschwefeldinitrid. Ob es vielleicht das S-Analogon des Dirhodans, etwa $SN-S-S-NS$ darstellt, soll die weitere Untersuchung zeigen.

Aussprache: M. Goehring, Heidelberg: Welche S-Verbindungen entstehen bei der alkalischen Verseifung? Vortr.: Ein quantitativer Versuch ergab ungefähr 85% S_2O_3 -Schwefel, der restliche Schwefel lag hauptsächlich als Sulfid vor. H. Stamm, Heidelberg: Welche Salze von S-O-Säuren entstehen bei der Verseifung mit verdünntem Alkali? Vortr.: Noch nicht ermittelt, da die Umsetzung vornehmlich erst in Hinblick auf die N-Seite geprüft wurde. W. Hückel, Göttingen: Moldenhauer hat sich auch einmal mit N-S-Verbindungen beschäftigt. Ist hierüber Näheres bekannt? Vortr.: Leider nein.

H. SCHÄFER, Heidenheim: Untersuchungen im System Eisen — Sauerstoff — Chlor.

Nach der Mitführungsmethode wurden zwischen 300 und 1000° C die Gleichgewichte gemessen, die sich bei der Reaktion von α -Eisenoxyd mit Chlorwasserstoff einstellen. Die Ergebnisse lassen sich darstellen mit Hilfe der Massenwirkungskonstanten

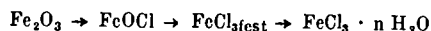
$$K_{FeCl_2} = \frac{P_{FeCl_2} \cdot P_{H_2O}}{P_{HCl}^2}; K_{Fe_2Cl_6} = \frac{P_{Fe_2Cl_6} \cdot P_{H_2O}}{P_{HCl}^6}; K_{Assoz.} = \frac{P_{Fe_2Cl_6}}{P_{FeCl_2}^2}$$

Mißt man die Drucke im mm Hg, so gilt für die zugehörigen Isobaren:

$$\log K_{FeCl_2} = -2,935 - \frac{29300}{4,57T}; \log K_{Fe_2Cl_6} = -11,853 + \frac{340}{4,57T}$$

$$\log K_{Assoz.} = -9,800 + \frac{32550}{4,57T}$$

Bei sinkender Temperatur (unter 300° C) können folgende Umwandlungen des Bodenkörpers eintreten:



Bei Mitverwendung der von Stirnemann gemessenen Zersetzungsdrucke des Eisenoxychlorids ist das gesamte System mit seinen verschiedenen Umwandlungspunkten in seinen wesentlichen Teilen quantitativ erfaßbar.

Bei Temperaturen um 100° C findet eine lebhafte, exotherme Reaktion des Chlorwasserstoffs mit Eisenoxyd oder Eisenoxychlorid statt.

Auch die zwischen Eisenoxyd und Chlor (oder Chlor + Kohle, Chlor + Kohlenoxyd) sich einstellenden Gleichgewichte sind durch die vorliegende Untersuchung der Berechnung zugänglich geworden.

¹⁾ J. chem. Soc. 127, 730 [1925].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 13, 200 [1897].

³⁾ A. Meuwesen, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1959 [1929].

⁴⁾ G. Weitbrecht u. R. Fricke, Z. anorg. Chem. 253, 9 [1945].

⁵⁾ R. Fricke u. W. Steiner, Z. Naturforsch. 1, 649 [1946].

⁶⁾ R. Fricke u. H. Deifel, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1568 [1939].

⁷⁾ R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. 24, 762 [1936].

⁸⁾ S. Geiling u. R. Glocker, Z. Elektrochem. 49, 269 [1943].

⁹⁾ R. Fricke u. H. Schmäh, Z. Naturforsch. 1, 322 [1946]. Erscheint ausführlich in Z. anorgan. Chem.

R. FRICKE, Stuttgart: Neues aus der Chemie der Erden, Aktive Oxyde und kristalline Hydroxyde des Al, Sc, Y und der Lanthaniden (nach Untersuchungen zusammen mit G. Weitbrecht, H. Schmäh, A. Seitz, W. Steiner und K. Schubert).

1.) γ - Al_2O_3 wurde aus reinem Böhmit durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gewonnen. Die erhaltenen Präparate wurden röntgenographisch auf Primärteilchengröße und Gitterstörungen und außerdem elektronenmikroskopisch untersucht. Die Teilchengrößenbestimmungen geschahen vergleichend nach verschiedenen Methoden von von Laue, Brill und Kochendörfer. Während der Böhmit eine mittlere Teilchengröße von rund 45 Å besaß, lag diejenige des γ - Al_2O_3 mit steigender Vorerhitzungstemperatur (500—900° je 2 Stunden) steigend bei 39—55 Å und nach 6stündigem Erhitzen auf dieselben Temperaturen bei 45—58 Å. In diesem Temperaturgebiet war also die Sammelkristallisation noch sehr schwach. Auch bei Erhitzen auf 1000° (2 Stunden) stieg die mittlere Primärteilchengröße nur auf 63 Å.

Noch beständiger gegen Vorerhitzung erwiesen sich die elektronenmikroskopisch sichtbar zu machenden Teilchendimensionen. Deren Mittelwert betrug nach zweistündiger Vorerhitzung auf Temperaturen zwischen 500 und 900° praktisch unverändert 58 Å und nach 6stündiger Vorerhitzung 62 Å. Erst nach Erhitzung auf 1000° zeigte sich hier eine merkliche Vergrößerung (74 bzw. 111 Å). Das γ - Al_2O_3 zeigte elektronenmikroskopisch eine schwammartige Struktur mit einer breiten Größenverteilung der Bausteine und Poren zwischen etwa 20 und 150 Å. Röntgenographisch ergaben sich weiterhin unregelmäßige Gitterstörungen mit mittleren Störampplituden bis zu 0,14 Å (für $\sqrt{u^2}$) bei den aktivsten Präparaten⁴⁾. Die Erhöhung des Wärmehalts von

aus feinteiligem Bayerit gewonnenem aktivem γ - Al_2O_3 ⁵⁾ betrug bei den aktivsten Präparaten bis zu rund 10 kcal/Mol. Dies bedeutet für ein mit diesen Oxyden bei 20 Grad im Gleichgewicht befindliches $AlOOH$ Unterschiede im Zersetzungsdruck von über 7 Zehnerpotenzen.

2.) Nachdem früher festgestellt worden war, daß sehr aktives γ - Al_2O_3 basischer ist als γ - $AlOOH$, daß γ - Al_2O_3 mit abnehmender Aktivität saurer wird⁶⁾ und daß Al-hydroxyd in der Altersreihe amorphes Hydroxyd-Böhmit-Bayerit-Hydrargillit ebenfalls saurer wird⁷⁾, wurde reinstes amorphes Aluminiumhydroxyd⁸⁾ einerseits aus Aluminiumäthylat, andererseits durch Zersetzung von reinem Wasser durch 99,996%iges Al hergestellt. Sorgfältige Löslichkeitsbestimmungen unter Verwendung von pH-reinem Leitfähigkeitswasser durch analytische und durch Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben eine Löslichkeit von $< 10^{-6}$ Mol/Liter bei 18°. Trotzdem sind die basischen Eigenschaften dieses Hydroxydes so ausgesprochen, daß pH-reines KCl (hergestellt nach Lux) so stark hydrolytisch adsorbiert wird, daß neutrale KCl-Lösungen über diesem amorphen $Al(OH)_3$ bis auf pH = 9,5 eingestellt werden. Ganz entsprechend ist die hydrolytische Adsorption von K_2SO_4 und $KClO_4$. Bei der Alterung des $Al(OH)_3$ geht die hydrolytische Adsorption viel schneller zurück als die Gesamtadsorption⁹⁾. Bayerit zeigte unter den betr. Bedingungen keine meßbare hydrolytische Adsorption mehr. Die Versuche zeigen eindringlich, welche starken Unterschiede im chemischen (bzw. oberflächenchemischen) Verhalten von Stoffen vorhanden sein können, die im klassischen Sinne gleich sind.

3.) Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit den Hydroxyden der Lanthaniden und des Yttriums¹⁰⁾, sowie des Scandiums und Indiums. Es gelang in allen Fällen unter Ausnutzung der sehr schwach sauren Eigenschaften (in der Reihe der Lanthaniden von links nach rechts zunehmend) sichtbar kristalline Trihydroxyde herzustellen. Beim Y und den Lanthaniden waren es schöne langgestreckte hexagonale Prismen. Die Abbaukurven erwiesen, daß in allen Fällen neben dem Trihydroxyd ($Me(OH)_3$) noch ein Monohydroxyd ($MeOOH$) vorhanden ist. Die Zersetzungstemperaturen lagen für die Trihydroxyde von Lanthan an aufwärts zwischen 260 und 200° und für die Monohydroxyde zwischen 390 und 320°^{10a)}. Für Y ($Y(OH)_3$ und die Lanthanidetrihydroxyde) gelang es die hexagonale Struktur genau festzulegen¹¹⁾. Es befinden sich 2 Molekeln $Me(OH)_3$ in der Elementarzelle, Raumgruppe $C_{6h}^{2/3} - C_6^{3/m}$, $a = 6,24$ Å; $c = 3,53$ Å; Punktlagen 2 Y in (d) $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$. Je 3 OH in Ebenen parallel zur Basis symmetrisch um jedes Y, also mit den Lagen (h) $x, y, \frac{1}{4}; y, x-y, \frac{1}{4}; y-x, x, \frac{1}{4}$; und $x, y, \frac{3}{4}; y, y-x, \frac{3}{4}; x-y, x, \frac{3}{4}$; $x = 0,287$; $y = 0,382$. Die Struktur hat eine enge Beziehung zum DO_{19} -typ. Die Lanthanidenhydroxyde sind ganz entsprechend gebaut. a zeigt von La bis Er einen Gang von 6,29—6,25 Å. c/a zeigt fast keinen Gang.

Beim Übergang zu $Sc(OH)_3$ mit seinem wesentlich geringeren Kationenvolumen klappt die Struktur gänzlich um. $Sc(OH)_3$ kristallisiert in schönen regulären Würfeln mit $a = 7,9$ Å und mit 8 Molekeln $Me(OH)_3$ in der Elementarzelle¹²⁾. Die gleiche Struktur zeigt $Jn(OH)_3$. Die Zersetzungstemperatur ist 207°^{10a)}. Ein Monohydroxyd ließ sich nicht nachweisen¹²⁾. Für $Sc(OH)_3$ wurde auf das Vorhandensein niederer Hydroxyde noch nicht geprüft.

¹⁰⁾ R. Fricke u. A. Seitz, Naturforsch. 1 321 [1946]. Ausführlich im Druck bei Z. anorgan. Chem.

^{10a)} Unter einem Luftstrom von 760 mm mit $p_{H_2O} = 0,1$ mm.

¹¹⁾ K. Schubert u. A. Seitz, vgl. Fußnote 10.

¹²⁾ R. Fricke u. A. Seitz, noch unveröffentlicht.

Aussprache: *Hugo Fischer, München:* Wie groß ist der Energieunterschied zwischen den Mono- und den Trihydroxyden? *Vortr.:* Nach dem Abbaudiagramm geschätzt etwa 7,5 kcal/Mol H_2O . *Prins, Erlangen:* Ist versucht worden, die Gitterstörungen zu vergrößern oder zu verkleinern? *Vortr.:* Durch Erhitzen ja, aber bisher noch nicht durch Zugabe von Verunreinigungen. *Lange, Erlangen:* fragt nach den äußeren Einflüssen bei der hydrolytischen Adsorption. *Vortr.:* Der Einfluß der Gesamtatmosphäre bei der hydrolytischen Adsorption wurde bisher noch nicht genau untersucht. Jedenfalls wird viel Gas adsorbiert, was aber beim Al_2O_3 nicht von Einfluß auf den pH -Wert ist. Dieser wurde an ganz jungem $\text{Al}(\text{OH})_3$ sowohl nach Lagern unter Luft als auch unter H_2 beobachtet. Dabei ergaben sich keine meßbaren Unterschiede. Die Verhältnisse liegen also quantitativ ganz anders als bei aktiver Kohle.

G. DENK, Karlsruhe: Das Verhalten von geglühtem Ton gegen Natronlauge.

Vortr. verwendet Ton, der bei 700° geglüht worden war. Durch einstündiges Kochen mit 10–50%iger NaOH entsteht die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ aq. Dieses Alumosilikat wird von Säuren sehr leicht zersetzt; gegen H_2O ist es beständig, von NaOH dagegen wird es gelöst unter gleichzeitiger Zersetzung in Na-Aluminat und Na-Silikat. Durch Zusatz von BaCl_2 kann letzteres als unlösl. Ba-Silikat ausgefällt werden. Bei mehrstündigem Kochen von Ton mit konzentrierter Natronlauge (30–50%) ändert sich der Bodenkörper, der Alkaligehalt steigt bis etwa 2,5 Mol Na_2O auf 1 Al_2O_3 , während gleichzeitig der SiO_2 -Gehalt sinkt. Dieser neue Bodenkörper ist zum großen Teil in H_2O löslich, er dürfte also aus Na-Aluminat und Na-Silikat bestehen. Aus geglühtem Ton und konzentrierter Natronlauge entsteht also zunächst $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ aq., das dann bei genügend langer Reaktionszeit in Na-Aluminat und Na-Silikat übergeführt wird.

Aussprache: *W. Hüchel, Göttingen:* weist darauf hin, daß verschiedene Tone sich verschieden verhalten. *Vortr.:* Für die Versuche wurde bei 700° geglühter Ton verwendet; es wurde zwischen verschiedenen so vorbehandelten Tönen kein Unterschied festgestellt. *Fischbeck, Heidelberg:* berichtet über eigene Versuche, bei denen die verschiedenen Phasen im System Kaolinit/NaOH untersucht wurden. *Noll, Leverkusen:* fragt, ob bei der Umsetzung von geglühtem Ton mit Natronlauge sich die Umwandlung von Kaolinit bzw. Metakaolinit in Montmorillonit hat feststellen lassen, der nach *W. Noll* im System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ bei niederen Alkalikonzentrationen entsteht. Er betont ferner, daß ebenso wie bei der Reaktion mit Säure auch die Reaktion geglühten Tones mit Lauge voraussichtlich stark von der Art der Vorheizung abhängig sein dürfte. *Vortr.:* Die Umwandlung von Kaolinit in Montmorillonit wurde bei konz. Laugen nicht beobachtet.

Vorsitzender: Prof. Fricke

P. EHRLICH, Hannover: Beiträge zur Chemie des Titans.

An synthetisch dargestellten Präparaten werden die Titansysteme mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllium vor allem röntgenographisch, pyknometrisch und magnetisch untersucht. In einer Übersicht werden die so ermittelten Phasen mit denen der Systeme Ti/O und Ti/H verglichen. Mit den beiden letzteren zeigen die Systeme Ti/N und Ti/C große Ähnlichkeit. Die enge Verwandtschaft ist gegeben durch die beherrschende Stellung der Kochsalzphase und das beträchtliche, in sich abgestufte Lösungsvermögen des Titans für diese Metalloide, die in die Oktaederlücken des hexagonal dichtesten Gitters eingelagert sind. Anwachsen der Radiengröße ($\text{H} \rightarrow \text{B}$) und Verkleinerung des Homogenitätsgebietes ($\text{Ti} \rightarrow \text{TiH}_{3,5} \rightarrow \text{TiO}_{0,42} \rightarrow \text{TiN}_{0,23} \rightarrow \text{TiC}_{0,09} \rightarrow \text{TiB}_{0,08}$) stehen in sinngemäßem Zusammenhang. Bei der Kochsalzphase ist vor allem der weite, praktisch gleich große bleibende Homogenitätsbereich hervorzuheben, der nur immer mehr zur metallreichen Seite verschoben erscheint: $\text{TiH}_{1,65}$ (4,46 Å) \rightarrow $\text{TiH}_{1,0}$ (4,39 Å); $\text{TiO}_{1,33}$ (4,15 Å) \rightarrow $\text{TiO}_{0,59}$ (4,18 Å); $\text{TiN}_{1,0}$ (4,23 Å) \rightarrow $\text{TiN}_{0,42}$ (4,21 Å); $\text{TiC}_{1,0}$ (4,30 Å) \rightarrow $\text{TiC}_{0,28}$ (4,26 Å). Aus der kontinuierlichen Verschiebung lassen sich noch Einflüsse der Ionenladungen erkennen. Um die Eigenart des Kochsalzgitters voll erfassen zu können, muß man sich über den verschiedenen Grad der Gitterfehlbesetzung klar werden. Bei der Zusammensetzung AB selbst beträgt diese 15% beim TiO, 4% beim TiN und 1% beim TiC. Die Breite der TiC-Phase ist allein durch Abbau des Metalloidteilgitters bedingt. In der TiO-Phase sind die Grenzen dadurch gegeben, daß einmal das Metall-, das andere Mal das Metalloidteilgitter praktisch voll besetzt ist, während die Zusammensetzung AB das Maximum der Lückenbesetzung zeigt. In der TiN-Phase heilt das Metallteilgitter anfangs aus; die Phasenbreite ist gegeben durch Abbau des Metalloids.

Geht man zur Besprechung der Systeme Ti/B und Ti/Be über, — es interessiert dabei vornehmlich die titanreiche Seite bis zur Zusammensetzung AB_2 — so kommt der metallische Charakter bei diesen Verbindungen immer stärker zum Ausdruck. Besonders interessant ist nun, wie sich im System Ti/B doch noch in vielem Übergangszustände feststellen lassen. Beim TiB_2 zwar, bei der als metalloidreichster Verbindung am ehesten ein Ionengitter zu erwarten wäre, handelt es sich schon in allem um eine mehr metallartige Einlagerungsstruktur (C 32-Typ) mit $a = 3,02$ Å, $c = 3,21$ Å, $c/a = 1,06$. Um so schöner läßt sich die typische Mittelstellung des Bors bei den anderen

Phasen verfolgen. So teilt sich beim Übergang zu diesem System gewissermaßen die Kochsalzphase einmal in die Zinkblendestruktur und zum anderen in die hexagonale Überstruktur der Metallphase. Beim TiB ($a = 4,20$ Å) liegt ein diamantähnliches Gitter vor, in dem jetzt das Kennzeichnende der gemeinsamen Elektronenbahnen zwischen Titan und Bor sind. Weiterhin kann eine gewisse Fortsetzung des allmählichen Überganges $\text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C}$ zum B hin darin gesehen werden, daß an die Stelle der sonst beherrschenden NaCl-Phase jetzt ein auffallend breites Überstrukturgebiet ($\text{TiB}_{0,77} - \text{TiB}_{0,08}$) getreten ist, das ganz im Sinne der bisherigen Reihenfolge weiterhin zur metallreichen Seite verschoben erscheint und der Metallphase des Systems Ti/B nahe verwandt ist. Bei dem System Ti/Be handelt es sich schließlich um ein reines Legierungssystem. Das Lösungsvermögen des Titans für Beryllium — es liegt jetzt wohl ein Substitutionsmischkristall vor — wächst wieder an ($\text{TiBe}_{0,13}$). Nach einem breiten Zweiphasengebiet tritt erst im TiBe eine neue Struktur auf, und beim TiBe_2 handelt es sich schließlich um eine rein intermetallische Phase.

Im Anschluß daran wird noch kurz gezeigt, wie durch die Untersuchung der Titanselelide und -telluride, sowie die Darstellung des VTe die Lücke geschlossen werden ist, um allgemeine Fragen aus dem Gebiet der Manganiden (z. B. raumchemisches Verhalten der Monochalkogenide, zunehmende Bildung von Lückengittern: $\text{O} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$) jetzt zusammenfassend behandeln zu können.

Aussprache: *Hahn, Heidelberg:* In dem System V/N werden ähnlich breite Phasen gefunden. *Vortr.* betont, daß viele der früher beschriebenen Einlagerungsverbindungen definierter Zusammensetzung wahrscheinlich gemeinsamen Mischkristallphasen angehören. *Fricke, Stuttgart:* Wie ist es mit den Stabilitätsverhältnissen bei derartigen Lückengittern? *Vortr.:* Die Verbindungen sind alle bei Temperaturen von 1000–2000° dargestellt. Das Kennzeichnende für die bemerkenswerte Fehlbesetzung in diesen Strukturen sind die starken Atombindungen, die dem Gitter einen derartig kleinen Abstand Metall-Metalloid aufzwingen, daß dieses nur durch Lückenbesetzung ausweichen kann. *Klemm, Heidenheim:* weist darauf hin, daß offenbar ein allgem. Zusammenhang besteht: Strukturen, die zu einer allzuerhöhten Raumerfüllung führen würden (z. B. wegen des kontrahierenden Einflusses von Bindungen zwischen den Kationen), weichen einer solchen durch lückenhafte Besetzung der Gitterpunkte aus. Diese Lücken können geordnet (NbO) oder ungeordnet (TiO) sein. Lückenstrukturen finden sich vorzugsweise bei Chalkogeniden. Beim FeCl_2 scheint aber auch bei den Halogeniden ein Beispiel lückenhafter Besetzung vorzuliegen. *Brauer, Freiburg:* Sind auch bei den Metallphasen des Stickstoff- und des Kohlenstoffsystems ähnliche Verflüchtigungserscheinungen beobachtet worden wie beim System Ti/O? *Vortr.:* Das wurde bisher nicht untersucht; es ist geplant, diesen Effekt eingehend am System Ti/F zu studieren, da hier optimale Bedingungen erwartet werden. *Goehring, Heidelberg:* berichtet, daß Untersuchungen von Röntgenemissionsspektren bei Monosulfiden mit dem Referat des Vortragenden bestens übereinstimmen.

W. KLEMM, Kiel: 4 Kurzmittenungen.

1. *Das Verhalten des Magnesiums zu den Erdalkalimetallen.* In Fortsetzung der Untersuchung über das Verhalten unedler Metalle zueinander wurden mit *F. Dinkelaacker* nach Überwindung erheblicher experimenteller Schwierigkeiten die Zustandsdiagramme aufgenommen. Es bilden Maxima: Mg_2Ca ; Mg_2Sr ; Mg_2Ba .

Außerdem wurden zwei inkongruent schmelzende Verbindungen festgestellt, die vermutlich den Formeln Mg_4Sr und Mg_4Ba entsprechen. Aus den thermischen Eigenschaften folgt, daß die relative Beständigkeit der Mg_2X -Verbindung beim Ba, die der Mg_2X -Verbindung beim Ca am größten ist. Dies entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit. Raumchemisch bilden sich Mg_2Ca , Mg_2Sr und Mg_2Ba im Gegensatz zu Na_2K unter deutlicher Kontraktion; die Inkremente für „intermetallische Verbindungen“ nach *W. Biltz* wurden jedoch noch nicht erreicht.

2. *Das System Phosphor-Arsen.* Mit *I. v. Falkowski* wird durch thermische Analyse, direkte Beobachtung, Dichtebestimmungen und Röntgenaufnahmen festgestellt, daß sich eine intermetallische Verbindung mit ziemlich großem Homogenitätsbereich bildet. Das Zustandsdiagramm hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem System Schwefel-Selen. Die Verbindung steht raumchemisch dem schwarzen Phosphor einerseits, dem β -Arsen andererseits, nahe. Das genaue Studium dieser Verbindung läßt daher näher Einblicke in den Übergang vom Nichtmetall (weißer Phosphor) zum Halbmetall (rhomboedrisches Arsen) erwarten.

3. *Das magnetische Verhalten von Titantrichlorid.* Titantrichlorid hat, wie Messungen von *E. Krose* zeigten, einen „antiferromagnetischen Curie-Punkt“ bei -60° ; bei dieser Temperatur bricht ein großer Teil der Atombindungen zwischen den Ti^{3+} -Ionen auf. Die magnetischen Suszeptibilitäten gehen bei größeren Temperaturen über die für freie Ti^{3+} -Ionen zu erwartenden Werte hinaus. Die Messungen führen zu der Annahme, daß Ti^{4+} - und Ti^{2+} -Ionen nebeneinander entstehen. Da die Ti^{2+} -Ionen im Gitter ziemlich weit voneinander entfernt sind und dementsprechend kaum Atombindungen miteinander bilden können, wird verständlich, daß schon bei relativ niedrigen Tem-

peraturen (einigen hundert Grad Celsius) die Werte für „freie Ionen“ erreicht werden.

4. Die elektrische Leitfähigkeit von Vanadinoxyden. Mit P. Pirscher wurden im Bereich $\text{VO}_{1,49}$ bis $\text{VO}_{2,50}$ bei Zimmertemperatur annähernde Werte des elektrischen Leitvermögens festgestellt. Dazu wurden Preßkörper bei verschiedenen Drucken gemessen und auf vollständige Raumerfüllung extrapoliert. Es zeigten sich Unterschiede um 7 Zehnerpotenzen, deren Verlauf auf Grund der früher festgestellten Phasenverhältnisse erörtert wird. Diese Untersuchung soll auf weitere Systeme ausgedehnt werden.

Am Beginn des Vortrages gedachte der Vortragende seines langjährigen Lehrers Wilhelm Biltz, der in Heidelberg gestorben und beigesetzt ist. Er hätte im März seinen 70. Geburtstag gefeiert¹³⁾.

Aussprache: Lange, Erlangen: weist auf die Gleichrichterwirkung bei $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ hin und die Zunahme der Leitfähigkeit bei steigendem CuO -Gehalt. **Vortr.:** Solche Untersuchungen interessierten bisher in der Hauptsache von technischen Gesichtspunkten; systematische Untersuchungen fehlen noch. **Brauer,** Freiburg: Ist die Einwirkung des Preßdruckes auf die Leitfähigkeit untersucht worden? Es gibt ein Verfahren ohne Pressung, bei dem nicht die Leitfähigkeit, sondern die DK gemessen wird. **Vortr.:** Bisher wurde nur mit Gleichstrom gearbeitet; es ist geplant, bei weiteren Untersuchungen Wechselstrommethoden heranzuziehen.

GÜNTHER, Karlsruhe: Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd im Ultraschallfeld und die Ultra-Schallempfindlichkeit der Landolt-Reaktion.

Vortr. berichtet über die Bildung von H_2O_2 aus zwei Molekeln Wasser im Ultraschallfeld nach der Gleichung $2 \text{OH}^- + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$. Die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds erfolgt also nicht aus H_2O und darin gelöstem O_2 . Sodann zeigt der Vortragende wie sich die Jodausscheidung bei der Landolt-Reaktion beschleunigt, da die H^+ -Ionenkonzentration der Sulfatlösung im Ultraschallfeld erhöht wird.

Dienstag Nachmittag:

Vorsitzender: Prof. Günther

G. KORTÜM, Tübingen: Fremdgaseffekte in der Lichtabsorption der Halogene.

Der sog. Fremdgaseffekt (FE.) in der Lichtabsorption von Gasen wurde zuerst 1884 am Joddampf beobachtet: Gibt man zu Joddampf geringen Druck Luft oder ein anderes indifferentes nicht absorbierendes Fremdgas von etwa Atmosphärendruck, so erhöht sich die Extinktion des Jods im sichtbaren Spektralbereich um rund 50%. Dieser Effekt wurde auch an Br_2 , NO_2 und anderen Gasen beobachtet, jedoch sind quantitative Angaben spärlich und einander stark widersprechend. Insbesondere ist die Frage, ob der Effekt nur im Bandengebiet oder auch im Kontinuum auftritt, ob er linear mit dem Druck des zugesetzten Fremdgases zunimmt oder sich einem Grenzwert nähert, nicht entschieden. In jedem Fall scheint der Effekt ein empfindliches Reagenz auf die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte zu sein, so daß seine nähere Untersuchung lohnend erschien.

Unsere Messungen an Br_2 , die auch auf J_2 und Cl_2 ausgedehnt wurden, führten zu folgenden Ergebnissen: Wenn Zusatz von Fremdgasen die Extinktion erhöht, so sollte man erwarten, daß auch Druckerhöhung des reinen Gases eine Extinktionszunahme bewirkt, daß also Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten. Überraschenderweise erwies sich das Beersche Gesetz sowohl im Bandengebiet (546 mμ) wie im Kontinuum (436 mμ) innerhalb 0,2% als gültig, und zwar in einem Druckbereich, in dem schon starke Fremdgaseffekte bemerkbar sind. Ebenso zeigt sich, daß das Beersche Gesetz auch für Mischungen konstanter Zusammensetzung von Br_2 mit Fremdgas exakt gültig ist. Fügt man jedoch einer konstanten Menge Br_2 steigende Mengen Fremdgas zu, so wächst B in Form einer Adsorptionsisotherme: zunächst steiler Anstieg, sodann Konvergenz gegen einen Grenzwert. E gegen den log des Gesamtdruckes aufgetragen ergibt eine Gerade. Die Wirkung verschiedener Fremdgase ist sehr ähnlich, H_2 wirkt am stärksten, Argon am schwächsten, jedoch sind die Unterschiede gering. Ein Einfluß des Dipolmoments ist nicht erkennbar. Der Effekt wird ausschließlich im Gebiet der sichtbaren Banden beobachtet, im Kontinuum sowohl wie im UV ist kein FE. vorhanden. Gegenteilige Beobachtungen früherer Autoren sind auf Fehler der Meßmethodik zurückzuführen. Innerhalb der Banden nimmt der FE. zunächst zu, durchläuft ein Maximum und fällt gegen die Konvergenzstelle der Bande steil ab. Mit steigender Temperatur geht er zurück und ist z. B. bei 600° C nur noch etwa halb so groß wie bei Zimmertemperatur.

Für die Deutung gibt es grundsätzlich 2 Möglichkeiten:

a) Es handelt sich um eine scheinbare Extinktionszunahme, die durch Druckverbreiterung der Bandenlinien vorgetäuscht wird.

b) Es handelt sich um eine wahre Zunahme der Extinktion, hervorgerufen durch eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit.

Die erste Deutung ist von vornherein näherliegend. Die durch Lorentzsche Stoßdämpfung oder induzierte Prädissoziation hervorgerufene Druckverbreiterung der Linien kann im Gebiet der sog. „Unvollständigen Absorption“ zu einer scheinbaren Extinktionserhöhung führen, weil das zwischen den Linien durchgehende Licht bei Verbreiterung der Linien zusätzlich absorbiert

wird. Dies würde erklären, warum der FE. nur im Bandengebiet auftreten kann; diese Deutung verlangt jedoch, daß bei Erhöhung des Eigendruckes eine besonders starke Extinktionszunahme auftreten sollte, da nach allen Erfahrungen die Eigendruckverbreiterung der Linien infolge von Resonanzkräften stets beträchtlich größer ist, als die Fremddruckverbreiterung. Die strenge Gültigkeit des Beerschen Gesetzes schließt also diese Deutungsmöglichkeit aus, d. h. es kann sich offenbar nur um eine echte Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit und damit der Intensität der Banden handeln.

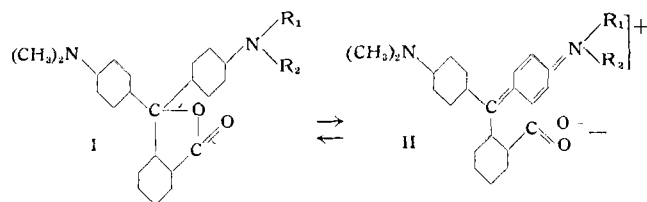
Die weitere Frage, wodurch diese Erhöhung zustande kommt, läßt sich bisher nicht mit Sicherheit beantworten. Offenbar kann es sich nicht um eine Vorstufe zu dem sog. „Lösungsmittelleffekt“ handeln, denn durch Lösungsmittel wird zwar die Absorptionsbande des Dampfes ebenfalls erhöht, jedoch nicht nur im Bandengebiet, sondern auch im Kontinuum, besonders stark im Bereich des UV, wo überhaupt kein FE. auftritt. Außerdem nimmt der Lösungsmittelleffekt in der Reihenfolge $\text{J}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{Cl}_2$ zu, während der FE. in der gleichen Reihenfolge stark abnimmt. Es muß sich danach um eine spezifische Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte handeln, da der FE. vom Druck unabhängig und ausschließlich eine Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Gase ist. Ersteres schließt auch die Annahme einer Assoziation zwischen Br_2 und Fremdgasmolekeln aus, es könnte sich also höchstens um die Entstehung eines Ordnungszustandes in der Mischung unter der Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte handeln, wie er in Lösungen seit langem bekannt ist (Beispiel: Ionenwolke in Elektrolytlösungen). Da ein solcher Ordnungszustand durch die Temperaturbewegung ständig gestört wird, wird auch die Abnahme des FE. mit steigender Temperatur verständlich.

Aussprache: W. Hückel, Göttingen: Ist schon einmal die Absorption von Br/Cl -Gemischen untersucht worden? **Vortr.:** Messungen an JCl sind im Gange.

E. WEITZ, Gießen: Neuere Untersuchungen über die Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. (Nach Versuchen von H. M. Weitz und Marg. Kissel.)

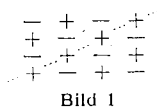
Verbindungen, die, obwohl sie aus einem positiven und einem negativen Teil bestehen, nicht heteropolar sind, werden bei der Adsorption an oberflächenreichen Stoffen heteropolar durch die Influenzwirkung der an der Oberfläche der Adsorbentien bestehenden elektrischen Felder. Diese Polarisation macht sich durch Farbänderung bemerkbar, wenn die unpolare Verbindung eine andere Farbe hat, als nach der Farbe der Ionen zu erwarten ist¹⁴⁾. So z. B. wird das farblose, unpolare $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ aus seiner Benzol-Lösung mit der braungelben Farbe des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ -Kations, das rote HgJ_2 (aus dem Dampfzustand) farblos an Kieselgel adsorbiert; Alkohol oder H_2O , welche die adsorbierten Stoffe aus der Oberfläche verdrängen (eluvieren), machen die Farbänderung wieder rückgängig. Scharf (bei 200°) getrocknetes Kieselgel nimmt beim Erhitzen mit HgJ_2 im zugeschmolzenen Rohr auf 200° bis zu 45% seines Gewichts an Jodid auf, was etwa der Bedeckung der Porenoberfläche des Gels mit einer monomolekularen HgJ_2 -Schicht entspricht.

Am Beispiel des p, p'-Tetramethyldiamido-diphenyl-phthalids, sog. Malachitgrünlactons I (worin $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$), das farblos ist, bei der Adsorption jedoch in das grüne innere Farbsalz (Betain) II übergeht, wurde gefunden, daß die Polarisation auch beim trockenen Zusammenreiben mit den



Adsorptionsmitteln, ja sogar mit kompakten kristallisierten Salzen, eintritt. Besonders stark polarisierend wirken Salze, wie CdJ_2 , die in Schichtengittern kristallisieren und beim Zerreiben blättrige Spaltstücke geben, deren Oberfläche mit lauter gleichgeladenen Ionen (beim CdJ_2 Jod-Ionen) besetzt sind und infolge dessen eine besonders starke Influenzwirkung ausüben können. Aber auch NaCl und andere Na-Salze, sowie Erdalkali- und Schwermetall-Salze geben beim trockenen Zerreiben mit dem Malachitgrünlacton die Grünfärbung, während merkwürdigerweise bei fast allen K-Salzen, insbesondere bei dem mit NaCl isomorphen KCl , die Färbung ausbleibt.

Die Annahme, daß beim Zerreiben des NaCl auch oktaedrische Spaltstücke entstehen, deren Oberflächen ja mit lauter gleichartigen Ionen besetzt sind (Bild 1), widerspricht den mineralogischen Tatsachen. Gegen die weitere

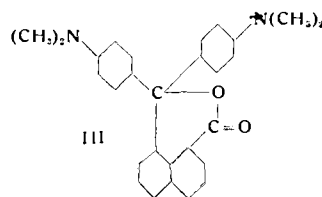


Möglichkeit, daß die polarisierende Adsorption nur dann eintritt, wenn die Dimensionen des adsorbierenden und des adsorbierten Stoffes irgendwie übereinstimmend oder kommensurabel sind, spricht die Feststellung, daß auch ein

¹³⁾ Vgl. diese Ztschr. 58, 49 [1945].

¹⁴⁾ Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 65 [1941].

modifiziertes Malachitgrünlacton I, in dem $R_1 = C_2H_5$ und $R_2 = CH_2 \cdot C_6H_5$ sind, oder das von der Naphthalsäure abgeleitete Lacton III, gegenüber NaCl und KCl den gleichen Unterschied zeigen.



Tetra-*p*-tolylhydrazin wird aus Benzol-Lösung durch Kieselgel mit der dunkelvioletten Farbe der Tetratolylhydraziniumsalze¹⁵⁾ $[Tol_4N \cdot NTol_4]^+ X^-$ adsorbiert. Als Anion X^- fungiert hierbei das durch Dissoziation des Tetratolylhydrazins entstehende Radikal $NTol_4^{16)}$. Daß eine Amino-Gruppe bei der Adsorption anionisch werden kann, zeigt sich auch darin, daß $(C_6H_5)_3C \cdot NH_2$ mit braungelber, das ebenfalls farblose Amin des Krystallviolett-Adikals mit intensiv violetter Farbe an Kieselgel adsorbiert wird. In gleicher Weise wie die Adsorption wirkt Anlagerung von $AlCl_3$, wobei das komplexe Anion $[AlCl_3(NR_2)]^-$ entsteht.

Das Tetratolyl-hydrazin kann auch anderen kationischen Verbindungen gegenüber als Oxydationsmittel wirken: bei der Adsorption eines Gemisches von Tetratolylhydrazin und Ditolyl-anisyl-amin (als Beispiel eines Triaryl-amins) in Benzol-Lösung entsteht das, wie die anderen Triarylaminiumsalze¹⁷⁾ $[Ar_3N]^+ X^-$ tiefblaue Diarylamid $[Ar_2N]^+ (NTol_4)^-$, das ebenso wie das Tetraarylhydrazinium-diarylamid durch Alkohol sofort entfärbt wird.

Wenn die Adsorption an großoberflächigen Stoffen in zahlreichen Fällen Polarisation, d. h. Jonisation, verursacht, so wird die katalytische Wirkung dieser Stoffe verständlich; denn es ist bekannt, daß Umsetzungen, an denen Ionen beteiligt sind, eine besonders kleine Aktivierungsenergie besitzen und daher besonders schnell verlaufen.

Aussprache: Hückel, Göttingen: HgJ_2 ist im Dampfzustande wenig heteropolar, die polarisierenden Kräfte müssen also recht erheblich sein. **Vortr.:** Dies ist offenbar der Fall. — Daß die Entstehung der farblosen Adsorpte von HgJ_2 nicht auf der Bildung der bei höherer Temperatur entstehenden, sehr labilen farblosen Modifikation des HgJ_2 beruht, geht einwandfrei daraus hervor, daß gepulvertes HgJ_2 auch bei Zimmertemperatur von scharf getrocknetem Kieselgel unter Verschwinden der Farbe adsorbiert wird. — Gibt es zwischen NaCl- und KCl-Kristallen einen Unterschied, der das verschiedene Verhalten gegenüber dem Malachitgrünlacton erklärt? Jenckel, Aachen: Oktaederformen könnten beim NaCl doch u. U. möglich sein. Hückel, Göttingen: NaCl und KCl zeigen verschiedene Ätzfiguren. Lange, Erlangen: Es könnte sich beim Zerreiben mit dem Malachitgrünlacton beim NaCl eine nach Art der Oktaederform geladene Oberfläche bilden. NaCl kristallisiert ja aus Harnstoff-Lösungen in Oktaederform. **Vortr.:** Auch wenn man NaCl bezw. KCl für sich trocken zerreibt und dann schnell (bevor eine H_2O -Haut auf dem Pulver entstanden ist) eine Benzol-Lösung des Lactons zugeißt, tritt am NaCl Grünfärbung auf, am KCl nicht.

W. JOST u. R. HAASE, Marburg: Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen (vorgetragen von R. Haase).

Für binäre Mischungen gelten die seit langem (Gibbs 1878, Konowalou 1881) bekannten Sätze von Konowalou¹⁸⁾:

1. Bei konstanter Temperatur zeigt der Dampfdruck (bei konstantem Druck der Siedepunkt) ein Extremum (Maximum oder Minimum, wenn die Zusammensetzung beider Phasen) (Flüssigkeit und Dampf) gleich ist. Es gilt auch die Umkehrung.
2. Der Dampfdruck nimmt bei konstanter Temperatur durch Hinzufügen derjenigen Komponente zu, deren Konzentration im Dampf größer ist als in der Flüssigkeit. Der Siedepunkt nimmt bei konstantem Druck durch Hinzufügen derselben Komponente ab.
- 2a. Daraus folgt: Bei kontinuierlicher Fortführung des Gleichgewichtsdampfes sinkt bei konstanter Temperatur der Dampfdruck der zurückbleibenden Flüssigkeit monoton bzw. steigt bei konstantem Druck der Siedepunkt.
3. Ändert man Druck oder Temperatur, so ändern sich die Zusammensetzungen beider Phasen im gleichen Sinne.

Kann man diese Konowalou'schen Sätze auf Mehrstoffgemische übertragen? Schreinemakers¹⁹⁾ hat die Frage für Dreistoffsysteme beantwortet, aber nicht allgemein genug formuliert. Ausgehend von den Gibbsschen Sätzen über Phasenstabilität, gelang mir die Durchführung der allgemeinen Rechnung. Der erste Konowalou'sche Satz läßt sich ohne weiteres (schon angedeutet bei Gibbs) übertragen, ebenso die Umkehrung, wie Storonkin²⁰⁾ zeigte. Der zweite Satz ist nur in der eingeschränkten Formulierung 2a für beliebige Mehrstoffgemische richtig. Der dritte Satz ist nicht übertragbar.

Während bei der isobaren Destillation eines Zweistoffgemisches der Siedepunkt des Destillats als Funktion der Zeit entweder konstant bleibt oder monoton steigt, ist bei einem Mehrstoffgemisch ein Fallen des Siedepunkts

¹⁵⁾ E. Weitz u. H. W. Schwechten, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1203 [1927].
¹⁶⁾ Vgl. die Verbindung $(CH_3)_3N \cdot NTol_4$ von W. Schlenk und J. Holtz, die in Pyridin-Lösung in die Ionen $(CH_3)_3N^+$ u. $(NTol_4)^-$ zerfällt. Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 276 [1917].

¹⁷⁾ E. Weitz und H. W. Schwechten, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2307 [1926].

¹⁸⁾ Wied. Ann. 14, 48 [1881].

¹⁹⁾ Z. physik. Chem. 36, 271 [1901].

²⁰⁾ Acta physicochim. URSS. XIII, 513 [1940].

des Destillats während einer Destillation möglich. In der Tat haben W. Rein- ders und C. H. de Minjer²¹⁾ sowie R. H. Ewell und M. L. Welch²²⁾ bei der Rektifikation der Gemische Benzol-Aceton-Chloroform und Methanol-Aceton-Chloroform ein zeitweiliges Absinken des Siedepunkts des Destillats festgestellt. Die Siedefläche dieser Gemische ist sehr kompliziert, da mehrere azeotrope Punkte auftreten. Näheres wird an anderer Stelle veröffentlicht werden. Für die Trennbarkeit zweier Komponenten eines flüssigen Gemisches durch Destillation ist das Verhältnis der Partialdampfdrucke maßgebend. Um hierüber Aussagen machen zu können, muß man den Verlauf der Mischungswärme und Mischungsentropie kennen.

W. Jost²³⁾ übertrug versuchsweise einen einfachen symmetrischen Ansatz für die Mischungswärme regulärer Zweistoffgemische (Herzfeld u. Heiler 1925) sinngemäß auf Mehrstoffgemische und konnte so das Verhalten einer Reihe von Dreistoffgemischen gut wiedergeben. Man ist somit in der Lage, für die Trennung von azeotropen Gemischen und für die Verbesserung schwer destillierbarer Gemische geeignete Zusatzkomponenten auszuwählen. Im Laboratorium von Jost konnten auf diese Weise günstige Ergebnisse bei der Rektifikation von Benzol-Cyclohexan und *n*-Heptan-Toluol erzielt werden.

Die physikalische Bedeutung des Verhaltens der beobachteten flüssigen Mischungen wurde von Jost im Zusammenhang mit älteren Untersuchungen und mit den Arbeiten von Scatchard und anderen diskutiert.

H. FROMHERZ, Oberlangenstadt: Über Dampfdruckkurven polycyclischer Aromaten in Abhängigkeit von ihrer Konstitution.

Um eine Übersicht über die Dampfdruckkurven der polycyclischen Aromaten zu erhalten, wurden Dampfdruckmessungen an Pyren, Chrysen, Perylen, Benzperylen und Coronen im Bereich zwischen 1 und 760 mm Hg (flüssig) und zwischen 10^{-5} und 10^{-3} mm Hg (fest)²⁴⁾ ausgeführt und hieraus Verdampfungswärmen und Sublimationswärmern berechnet. Die Ergebnisse, zusammen mit den bekannten Daten der Dampfdruckkurven von Benzol, Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren lassen bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Für die Abhängigkeit der molaren (äußeren) Verdampfungswärme L in kcal vom Molekulargewicht M ergibt sich:

$$(1) \quad L \text{ (kcal)} = 2.5 + 0.070 M \text{ (mittlerer Abweichung ca. 0,3 kcal)}$$

Die Dampfdruckkurven der flüssigen Phase (im Maßstab $\lg p$ in mm Hg gegen $1/T$ in $^{\circ}K.$) lassen sich mit guter Näherung durch Gerade beschreiben, die einem gemeinsamen Schnittpunkt bei $\lg p_0 = 7,18$ und $T_0 = 3000$ zustreben. Sie haben daher folgende Form:

$$(2) \quad \lg p = \lg p_0 - \frac{L \text{ (kcal)}}{4,573 \cdot 10^{-3}} (1/T - 1/T_0)$$

Auch die Dampfdruckkurven der festen Phase lassen sich im Hinblick auf die Abwesenheit von allotropen Umwandlungspunkten in der Nachbarschaft des Schmelzpunktes durch Gerade beschreiben, die in erster Näherung einem Schnittpunkt bei der gleichen Temperatur $T_0 = 3000$ und bei $\lg p'_0 = 9,7$ zustreben. Sie haben daher folgende Form:

$$(3) \quad \lg p = \lg p'_0 - \frac{L_{\text{(subl)}}}{4,573 \cdot 10^{-3}} (1/T - 1/T_0)$$

$$L_{\text{(subl)}} = \text{molare (äußere) Sublimationswärme}$$

Durch die Formeln (1) und (2) läßt sich mit den angegebenen 4 Konstanten die Kurvenschar der Dampfdruckkurven der flüssigen Phase und durch Hinzunahme der Formel (3) mit einer weiteren Konstante und den jeweiligen Schmelzpunkten auch die Schar der Sublimationsdruckkurven der polycyclischen Aromaten orientierend beschreiben.

Insbesondere ergibt sich a) aus (2) die Verdampfungswärme in Abhängigkeit von der Siedetemperatur (mittleren Abweichung ca. 0,3 kcal). Diese Beziehung stellt gleichzeitig eine Verfeinerung der Troutonschen Regel dar.

b) Aus (1) und (2) ergibt sich der Siedepunkt der polycyclischen Aromaten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (mittlere Abweichung 3–4° C).

c) Aus (2) und (3) ergibt sich die Sublimationswärme in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt und von dem (extrapolierten) Dampfdruck beim Schmelzpunkt (Tripelpunktspannung) (mittlere Abweichung 0,5 kcal).

Im Prinzip ergibt sich aus (2) und (3) die Sublimationswärme auch als Funktion von Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Eine Betrachtung der Dampfdruckkurven in Abhängigkeit von der Konstitution weist darauf hin, daß die Höhe des Tripelpunktspannes charakteristisch von dem aus der Strukturformel ersichtlichen Symmetriegrad der Verbindung, der für den Schmelz- und Erstarrungsvorgang maßgebend ist, abhängt.

Aus diesem Grunde wurden ergänzend die Tripelpunktspanne einer großen Anzahl polycyclischer Aromaten mit den obigen Formeln rechnerisch mit ausreichender Näherung ermittelt, um allgemein für die polycyclischen Aromaten gesetzmäßige Beziehungen zwischen dem Symmetriegrad und dem Tripelpunktspannung (und mittelbar dem Schmelzpunkt) erkennen zu können. Es zeigt sich, daß Molekeln, die a. Kleeblattscheibenform (allgemein Kugelform),

²¹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 392 [1940].

²²⁾ Ind. Engng. Chem. 37, 1224 [1945].

²³⁾ Z. Naturforsch. 1, 576 [1946].

²⁴⁾ Die Dampfdruckmessungen an festem Pyren, Benzperylen und Coronen wurden von Herrn Prof. K. Neumann, Gießen ausgeführt.

b. Stäbchenform und schließlich c. ein Symmetriezentrum anstreben, als Kristallbausteine eine ausgezeichnete Stellung mit einem hohen Tripelpunkt-druck (und entsprechendem Schmelzpunkt) einnehmen.

Die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten sind bei den polycyclischen Aromaten infolge ihres einheitlichen Bindungscharakters, ihrer ebenen Starrheit, ihres fast durchweg einheitlichen Kristallbaus und der Abwesenheit von allotropen Umwandlungspunkten in der Umgebung des Schmelzpunktes besonders einfach und durchsichtig. Hiervon ausgehend kann man die maßgeblichen Gesetzmäßigkeiten auch bei anderen Verbindungstypen verfolgen.

Aussprache: Lange, Erlangen: Sind Ihre Ergebnisse im Einklang mit Untersuchungen von Eucken über den Schmelzvorgang, insbesondere über Schmelzentropie? Vortr.: Man kann leicht zeigen, daß die Größe der Schmelzentropie unmittelbar in dem Abstand der Schnittpunkte der Dampfdruckkurven der flüssigen und der festen Phase enthalten ist, also in dem Abstand $\lg p'_0 - \lg p_0 = 9,7 - 7,18 = 2,52$. Die hieraus resultierenden Werte für die Schmelzentropien liegen zwischen 12,8 und 15 $\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$, somit in der Umgebung des von Piersch für flächenhafte Stoffe gefundenen Wert von 13 $\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$ und des aus einer alten Schmelzpunktregel von Walden resultierenden Wertes von 13,5 $\frac{\text{cal}}{\text{grad}}$. Beim Schmelzpunkt gilt nämlich: $p_{\text{flüss.}} = p_{\text{fest}}$; $L(\text{schmelz}) = L(\text{subl}) - L$. Also (vgl. (2) und (3)):

$$\lg p'_0 - \lg p_0 = \frac{L(\text{schmelz})}{4,573 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{T_{\text{schmelz}}} - \frac{1}{T_0} \right)$$

oder für die Schmelzentropie

$$\left(\frac{\text{cal}}{\text{grad}} \right) = \frac{L(\text{schmelz})}{T(\text{schmelz})} = 4,573 (\lg p'_0 - \lg p_0) \frac{T_0}{T_0 - T(\text{schmelz})}$$

Mittwoch Vormittag:

Vorsitzender: Prof. Weitz

E. ASMUS, Marburg: Über die Reaktion von Fe^{2+} -Ionen mit den Basen α, α' -Dipyridyl und o-Phenanthrolin.

Die Messungen waren mit dem Ziele begonnen worden, die relative Stärke der Komplexe $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$ zu ermitteln und zwar durch Untersuchung der Verteilung einer gewissen Ferroionen-Menge, die in ein Gemisch der beiden Basen o-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl gebracht wird, auf die beiden Komplexe. Die Versuche mußten infolge Institutsbrandes unvollendet abgebrochen werden.

Die Verteilung der Ferroionen (aus Mohrschem Salz stammend) auf die beiden Komplexe wurde optisch verfolgt. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die im sichtbaren Wellenlängengebiet liegenden Absorptionsbanden der beiden roten Komplexe unter Verwendung eines Doppelmonechromators und photoelektrischer Registrierung genau vermessen. Obgleich die Banden einander sehr ähnlich sind, ist der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten im Gebiete des Absorptionsmaximums bei $\lambda = 510 \text{ m}\mu$ für die beiden Komplexe hinreichend verschieden, so daß bei Untersuchung des ϵ -Wertes einer Mischung der relative Anteil der beiden Komplexe in ihr auf etwa 1% genau ermittelt werden kann. Läßt man eine Lösung von Mohrschem Salz in die wässrige Lösung der beiden Basen einlaufen, so bilden sich momentan die roten Komplexe und es werden in der ersten Minute nach dem Zusammengießen ϵ -Werte gemessen, die einer Verteilung des Eisens auf beide Komplexe genau im Verhältnis der eingewogenen Basenmengen entsprechen, sofern der pH-Wert etwa 5–8 ist. Die Verteilung der Ferroionen auf die beiden Basen vollzieht sich also infolge der hohen Geschwindigkeit der Reaktion rein statistisch und bleibt wegen der äußerst geringen und bei beiden Komplexen in der gleichen Größenordnung liegenden Dissoziation eine gewisse Zeit lang erhalten.

An diese erste Phase der Reaktion schließt sich eine zweite an, die bei 20° C mehrere Stunden dauert, während der die Extinktion der Mischung sich in dem Sinne ändert, daß der Schluß gezogen werden muß, daß der schwächere Dipyridyl-Komplex zu Gunsten des stärkeren Phenanthrolin-Komplexes abgebaut wird. Es stellen sich schließlich gewisse Endwerte für die Verteilung des Eisens ein, die von dem Mischungsverhältnis der beiden Basen und dem pH-Wert abhängen. Bei pH-Werten, die kleiner als 5 sind, beobachtet man bereits in der ersten Minute Abweichungen von der rein statistischen Verteilung des Eisens zu Gunsten des Phenanthrolin-Komplexes, die umso größer sind, je saurer die Lösung ist.

Die Kinetik der zweiten Reaktionsphase und die sich einstellenden Endwerte wurden einer besonderen Untersuchung unterzogen. Gibt man zu einer Lösung, die den Komplex $[\text{FeDip}_2]^{2+}$ und α, α' -Dipyridyl im Überschuß enthält, die gleiche Menge o-Phenanthrolin hinzu, so beobachtet man ein zeitliches Ansteigen der Extinktion. Wertet man die Ergebnisse unter der Voraussetzung aus, daß der schwächere $[\text{FeDip}_2]^{2+}$ -Komplex zu Gunsten des stärkeren $[\text{FePhen}_2]^{2+}$ -Komplexes abgebaut wird, so ergibt sich für die Reaktion die erste Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist in Lösungen mit pH-Werten größer als 4 praktisch konstant und nimmt mit fallendem pH-Wert zu. Diese Ergebnisse sind qualitativ mit der Vorstellung im Einklang, daß die Konzentration der freien Fe^{2+} -Ionen zeitbestimmend für den Ablauf der Reaktion ist. Die sich bei gleichen eingewogenen Basenmengen einstellenden Endwerte der Extinktion sind pH-abhängig. Diese Abhängigkeit kann bei

Kenntnis der Basenkonstanten der beiden Basen berechnet werden. Die Auswertung ergibt, daß hierbei das Konzentrationsverhältnis

$$\frac{[\text{FePhen}_2]^{2+}}{[\text{FeDip}_2]^{2+}} \text{ proportional dem Verhältnis } \frac{[\text{Phen}]}{[\text{Dip}]} \text{ ist.}$$

Wird bei der Untersuchung der Endwerte das Verhältnis der eingewogenen Basenmengen variiert, so erhält man wiederum das eben angeführte Ergebnis, wobei sich die Möglichkeit ergibt, indirekt das Verhältnis der ersten Basenkonstanten der beiden Basen zu bestimmen. Der so ermittelte Wert steht im Einklang mit dem aus elektrometrischen Messungen abgeleiteten.

Weil die Lage der Endwerte als durch die erste Potenz des Konzentrationsverhältnisses der beiden Basen bedingt gefunden wird, liegt die Annahme nahe, daß es sich nicht um einen Eisenaustausch handelt, sondern um den Ersatz einer Dipyridyl-Molekel durch eine Phenanthrolinmolekel im Komplex $[\text{FeDip}_2]^{2+}$. Diese Annahme ist jedoch unwahrscheinlich, da in einem solchen Falle das Absorptionsspektrum des gemischten Komplexes $[\text{FeDip}_2\text{Phen}]^{2+}$ mit demjenigen des $[\text{FePhen}_2]^{2+}$ nahezu gleich sein müßte. Es wird daher angenommen, daß es sich bei der zweiten Phase der Reaktion um einen Eisenaustausch handelt, der aber noch nicht zum wahren Gleichgewicht führt.

S. NITZSCHE, Heidenheim: Darstellung und Verwendung von Kieselsäureestern.

Außer dem bekannten Verfahren Kieselsäureester aus Siliciumtetrachlorid und Alkohol darzustellen, wurden folgende neue Wege gefunden. Aus Alkylendioxyden und SiCl_4 bilden sich Kieselsäureester halogenhaltiger Alkohole. Siliciumtetrachlorid addiert bei 100° glatt Äthylenoxyd unter Bildung der Ester des Chloräthylalkohols. Bei Überschuß von SiCl_4 erhält man je nach den angewandten Mengen auseinanderdestillierbare Gemische, die hauptsächlich aus den Mono-, Di- bzw. Triadditionsprodukten bestehen. Ebenso bildet Epichlorhydrin Ester des 1,3-Dichlorpropanol. Auch hier kann die Addition stufenweise durchgeführt werden. Da die Ester höherer Alkohole größere Beständigkeit zeigen, erschien die Addition von Tetrahydrofuran von besonderem Interesse. Es gibt im geringen Überschuß angewandt, bei 140° den Kieselsäureester des Chlorbutylalkohols. Dieser Ester übertrifft die anderen an Beständigkeit gegenüber heißem Wasser bei weitem. Das Reaktionsprodukt, welches bei Überschuß von Siliciumtetrachlorid erhalten wird, kann nicht auseinanderdestilliert werden. Bei etwa 130° erfolgt im Vacuum vollständige Zersetzung in Di-chlorbutyläther neben geringen Mengen von Dichlorbutan. Auch die anderen Ester zeigen durch anwesendes SiCl_4 bzw. HCl katalysierte Zersetzung. Bei der Addition von Tetrahydrofuran an SiCl_4 zeigte sich die merkwürdige Tatsache, daß technisches, destilliertes Tetrahydrofuran schon nach 4 Stunden reagiert hat, über KOH gereinigtes nach 8 Stunden, frisch über Natrium destilliertes hatte sich selbst nach 20 Stunden noch nicht umgesetzt. Wasserzusatz war ohne Einfluß; Benzoylperoxyd löste jedoch die Reaktion aus.

Wie schon lange bekannt, bilden sich beim Kochen von Kieselsäureäthylester in wägrigem Alkohol polymere Ester. Diese leicht zersetzlichen, ölarartigen Produkte gehen beim Aufbewahren oft schon nach ganz kurzer Zeit in Gele über. Setzt man jedoch SiCl_4 mit 97%igem Alkohol um, trennt die unterhalb 160° siedenden Anteile ab und kocht den Rückstand längere Zeit, so erhält man beim anschließenden Destillieren ein oberhalb 430° siedendes, ölarartiges Produkt, welches völlig lagerfest und wochenlang mit Wasser in Berührung sein kann, ohne Zersetzung zu zeigen. Dieses Produkt zeigt beim Abkühlen eine außerordentlich geringe Änderung der Viskosität. Bei –80° C ist es noch flüssig. Der SiO_2 Gehalt ist etwa 45–50%. $[\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2: 44,8\% \text{ SiO}_2]$. Es ist anzunehmen, daß der Ester aus ringförmigen Elementen aufgebaut ist.

Es liegt nahe, die Ester in Kombination mit Ölen oder als Weichmacher zu verwenden. Als Weichmacher für Polyvinylchlorid erwiesen sie sich als ungeeignet. Der Ester des Chlorbutylalkohols gab jedoch mit Vinylacetat gute Ergebnisse.

Die Ester ungesättigter Alkohole wie z. B. Allylsilikat gehen mit Vinylverbindungen Mischpolymerisation ein. Die glasklaren Polymerisate wachsen außerordentlich fest auf Glas auf. Durch Variation der Komponenten und u. U. Weichmacherzusatz können die mechanischen und thermischen Eigenschaften weitgehend variiert werden.

Aus Chromlederbrei und dem Ester des 1,3-Dichlorpropanols wurde ein auch bei Wasserlagerung die Narbung haltendes Kunstlederprodukt erhalten.

Vorhydrolysiertes Sägemehl gibt besonders mit dem Kieselsäureester des Äthylenchlorhydrins, gegebenenfalls zusammen mit 3% Phenolharz, bakelitähnlich aussehende Preßmassen.

Aussprache: Bredereck, Heidenheim: Besonders in den Vereinigten Staaten gewinnt das Silizium immer größere Bedeutung in der Kunststoffchemie. Zur nahezu gleichen Zeit — wie jetzt bekannt wird — ist dort ebenfalls die Mischpolymerisation von Vinylverbindungen mit Kieselsäureestern ungesättigter Alkohole zum Patent angemeldet worden. — Es hat den Anschein, als ob höhere Ester der Kieselsäure, unter gleichen Bedingungen wie oben erwähnt, nicht in der Lage sind, ein dem neuen polymeren Äthylester entsprechendes Produkt zu liefern. Weitz, Gießen: Zur Frage der Beständigkeit der Ester ist die von uns gefundene Tatsache zu erwähnen, daß der all-

gemein als schon an der Luft zersetzlich geltende Methylester, wenn er absolut HCl frei ist, an der Luft ohne Zersetzung verdunstet und auch gegen heißes Wasser beständig wird. *Hellerich*, Bonn: Es wurde gefunden, daß sich Kieselsäureester in Gegenwart katalytischer Mengen Alkoholat umestern lassen, z. B. gibt Kieselsäureäthylester in Butylalkohol in Gegenwart von Na-Butylat Kieselsäurebutylester²⁴). *Meerwein*, Marburg: Die Erklärung für die eben erwähnte Umesterung ergibt sich aus der Annahme einer einem Alkoxykomplex entsprechenden Zwischenstufe.

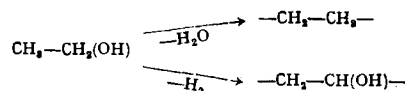
Vorsitzender: Dr. Hopff

G. v. SUSICH, Ludwigshafen/Rh.: Röntgenarbeiten über Butadienkontakte.

Obleich die technischen Kontakte empirisch entwickelt werden, muß man, wenn man sie verbessern will, ihre Zusammensetzung kennen. Dabei leistet die Röntgenmethode wertvolle Hilfe, denn man kann mit ihr Eigenschaften erkennen, die sonst nicht zu beobachten sind oder leicht übersehen werden.

Die Phosphatkontakte der deutschen Bunawerke sind in Ludwigshafen durch *Hofmann* und *Reppe* seit 1927 entwickelt worden. Sie dienen zur Wasserabspaltung aus 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol bzw. Tetrahydrofuran bei 260—280° C. Der Kontakt besteht aus einem Kohlenstoffkern und einer Natriumphosphathülle, die etwas freie Phosphorsäure enthält. Man geht von NaH_2PO_4 aus, welches jedoch durch Erhitzen in $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und in Metaphosphat übergeht. Die Zusammensetzung des Phosphatgemisches war lange Zeit strittig, da sie starken Schwankungen unterworfen ist. Die zahlreichen Natriummétaphosphate, zum Teil wasserlöslich, zum Teil wasserunlöslich, sind durch Arbeiten der *Pascalschen* Schule hinreichend bekannt. Es wurde festgestellt, wie ein guter Kontakt beschaffen sein muß und welche Veränderungen er bei der Wasserabspaltung aus 1,4-Butandiol erleidet: Folgende Vorgänge treten ein: 1. Verschiebung des Phosphatgleichgewichtes zu Gunsten von *Maddrellschem* Salz. 2. Rekristallisation des *Maddrellschen* Salzes. 3. Wanderung der freien Phosphorsäure mit dem Dampfstrom. 4. Verharzung der Kontaktoberfläche. Die Wasserabspaltung wird keineswegs durch ein Phosphat sondern nur durch die freie Phosphorsäure hervorgerufen, die an feinkristallinem *Maddrellschem* Salz adsorbiert bzw. als leichtzersetzbare Additionsverbindung chemisch gebunden ist. Die Lebensdauer beträgt etwa 4 Wochen.

Der in Rußland gebrauchte Kontakt für Butadien aus Äthanol wurde seit 1930 von *Lebedew* entwickelt, er wirkt gleichzeitig wasserabspaltend und dehydrierend. Aus Äthanol entstehen zunächst „Splitter“ vom Äthylen- bzw. Aldehyd-Typus



Diese reagieren miteinander, wodurch Butadien und die verschiedenen Nebenprodukte entstehen. Die ersten Kontakte waren Zweistoffkontakte, sie wurden durch einen Dreistoffkontakt ersetzt, welcher Butadien ausbeuten von 60—65% d. Th. gibt. Aus den Röntgendiagrammen und Analysen dieses Kontaktes erkennt man, daß er hauptsächlich aus energiereichem Magnesiumhydroxyd, ferner aus Kaolin und Kieselsäure besteht (je 15—17 Gew. Teile auf 100 Gew.-Teile MgO). Durch die Aktivierung geht der Kontakt in MgO , Metakaolin und SiO_2 über. Während der Kontaktwirkung tritt allmählich Forsterit-Bildung (Mg_2SiO_4) ein, wodurch der Kontakt inaktiv wird. Bei der Regenerierung im Ofen wird lediglich die Kontaktoberfläche von Harz und Ruß gereinigt; eine Überhitzung ist dabei zu vermeiden. Der dehydrierende Bestandteil des Kontaktes ist MgO , der dehydratisierende SiO_2 , die lange Lebensdauer und die gute Ausbeute ist jedoch dem Kaolinzusatz zu verdanken.

Der italienische Spritbutadienkontakt ist ein Zweistoffkatalysator und besteht nach den Röntgenaufnahmen aus Hydromagnesit und amorpher Kieselsäure. Beim Aktivieren wird MgO gebildet. Da der Kontakt sehr viel SiO_2 enthält (auf 100 Gew.-Teile MgO etwa 60 Gew.-Teile), ist die Wassererspaltung (Äthylen-Bildung) sehr stark, die Butadienausbeute und die Lebensdauer aber dem *Lebedew*-Kontakt gegenüber geringer.

Aussprache: W. Hüchel, Göttingen: Es gibt über die Metaphosphate eine kritische Zusammenfassung mit neuen Beobachtungen von Karbe und Jander²⁶⁾, in der die Molekulargewichte erörtert und z. T. neu ermittelt werden. Danach ist das *Grahamsche* Salz kein Hexametaphosphat, sondern enthält ein höher molekulares Anion; beim unlöslichen *Maddrellschen* Salz kann von einem bestimmten Molekulargewicht keine Rede sein. Das einzige Metaphosphat, für das z. Zt. eine Strukturbestimmung vorliegt, ist das Aluminiummetaphosphat. **Vortr.:** Es wäre wichtig, auch die Molekulargröße der unlöslichen Natriummetaphosphate zu kennen. Bei Einkristallen könnte man sie, bzw. die Konfiguration, durch *Fourier*-Analyse feststellen. W. Hüchel, Göttingen: Für die Zusammensetzung des *Lebedew*-Kontaktes ist charakteristisch, daß er eine kondensierende basische Komponente, $Mg(OH)_2$ bzw. MgO und eine saure Komponente, die dehydatisierend wirkt, enthält und

²_b) Chem. Ber. 80, 163 [1947].

²⁶⁾ Kolloidchem. Beih. 54, 1—176 [1943].

diese auch längere Zeit nebeneinander bestehen bleiben. Die Kondensation durch das MgO entspricht der Kondensationsreaktion von *Guerbet*, bei dieser entstehen aus einem Alkoholat oder einem Alkohol mit Alkalihydroxyd durch Erhitzen unter Entbindung von Wasserstoff höhermolekulare Alkohole über Aldole hinweg. Beim *Lebedew*-Verfahren kommt es zur Bildung von neuen Alkoholen deswegen nicht, weil die saure Komponente des Katalysators dehydratisiert. Über die *Guerbetsche* Reaktion hat neuerdings *H. Machemer* Untersuchungen angestellt, die noch nicht veröffentlicht, sondern nur in Patentschriften niedergelegt sind. *Vortr.*: Es ist wohl nicht notwendig, einen kondensierenden Bestandteil anzunehmen, da die primär gebildeten „Splitter“ instabil sind und entweder in stabile Verbindungen (Äthylen, Acetaldehyd) übergehen oder miteinander nach einer der vielen Möglichkeiten reagieren. *Skraup*, Würzburg: Die Zusammensetzung der Nebenprodukte würde insofern interessieren, als sie der des „Synthols“ von Fischer und Tropsch ähnlich sein sollte, bei dessen Bildung die *Guerbetsche* Alkohol- und die *Geuthersche* Carbonsäure-Synthese im Vordergrund stehen. *Vortr.*: Die Nebenprodukte des *Lebedew*-Prozesses sind sehr zahlreich, die wichtigsten sind: Äthylen, Acetaldehyd, Äthyläther, Butylen, Butanol, Butyraldehyd, Crotonaldehyd und verschiedene Diene.

F. HORST MÜLLER, Weilburg, Marburg: *Hochpolymere Assoziation.*

Die Klassifizierung der hochpolymeren Substanzen erfolgte bisher üblicherweise nach ihrem Valenzbindungstyp. Man unterscheidet Kettenpolymere (=Linearkolloide), Netze und Kugelpolymere (=Sphärkolloide). Während durch dieses Gruppierungsprinzip gewisse Eigenschaften, wie besonders das Lösungs- und Quellungsverhalten, gut wiedergegeben werden, ordnen sich in ihm die Substanzen nicht hinsichtlich ihrer rein physikalischen Eigenschaften ein, z. B. nicht hinsichtlich ihres mechanischen Verhaltens im kompakten Zustand.

Eine derartige Aufteilung der hochpolymeren Substanzen wird nun erreicht, wenn man das Prinzip der hochpolymeren Assoziation zur Grundlage nimmt. Man erhält dann zu dem eben genannten mehr chemischen Aufteilungsschema nach *Staudinger* ein nebengeordnetes mehr physikalisches. Dieses entsteht, wenn man nicht die — valenzmäßige — Verkopplung der monomeren Grundbausteine zur Makromolekel, sondern die Verkopplung der Grundbausteine verschiedener Makromolekeln durch Assoziation zum hochpolymeren Stoff in Betracht zieht. Da es drei Haupttypen zwischenmolekularer Wechselwirkungen gibt: die Dispersionskräfte, die Dipolkräfte und die Nebenvalezen (z. B. die H-Bindungen), wird man wiederum drei Hauptgruppen unterscheiden. Jede derselben enthält zwei Untergruppen, eine, welche Tendenz zum Kristallisieren zeigt, und eine, die amorpheren Bau aufweist, je nachdem ob die monomere Molekel eine hohe oder niedrige Symmetrie besitzt. Der Begriff hochpolymere Assoziation umfaßt also sowohl die zwischenmolekularen Kräfte (Wechselwirkungsenergie), als auch die Ordnungs- bzw. Unordnungstendenz (Entropieanteil) des kondensierten Systems. Die Substanzen werden dabei zweckmäßig in der Grenze hoher Polymerisationsgrade (Kondensations-) verglichen, damit die für die mechanischen Eigenschaften in ihrer Auswirkung erheblichen Einflüsse des mittleren Molekulargewichtes und der Molekülgrößenverteilung bei der Einordnung in das Schema wegfallen.

Das hier vorgeschlagene, 1944²⁷⁾ ohne Kenntnis der *Marksechen Arbeit*²⁸⁾ entwickelte Unterteilungsschema unterscheidet sich von dem *Marksechen* durch die Annahme von drei Substanzgruppen statt zwei und die Einbeziehung des „sperrigen“ Baues in den Begriff hochpolymere Assoziation, abgesehen davon, daß es nicht auf Kettenpolymere beschränkt sein soll.

Prinzip der hochpolymeren Assoziation

Dispersionstyp		Polarer Typ		Nebenvaleuter Typ	
symm.*	asymm.*	symm.	asymm.	symm.	asymm.
Polyäthylen Guttapercha	Kautschuk Polystyrol	Cellulose- säure Derivate usw.	Polyacryl- säureester Polyvinyl- chlorid, -Äther, -Acetate usw.	Cellulose Polyamide Faser- eiweiße usw.	Phenol- harze, Aminoplas- te, Eiweiße, Stärke, Glycogen, Polyacryl- saure Salze usw.
Polyisobutylen usw.					
leicht ver- netzter Kautschuk bzw. Poly- styrol usw.					
Spröde (amorphe) Glä- ser (Thermoplaste) oder kautschukartige Subst.		typische Filmbildner, oder hochelastische Stoffe, Thermoplaste mit höh. Erweichungs- intervall.		Ausgesprochene Faser- bildner, und unlöst. teils sehr spröde Harze. Oft härtpbarer Typ.	

in den symm. Gruppen: im Gleichgewichtszustand teilweise kristallisiert
(micellare Struktur)
in den asymm. Gruppen: amorphe Strukturen.

* Auf den Bau der Grundmolekel bezogen.

Aussprache: Jenckel, Aachen: Ich habe früher auf den Einfluß der Kräfte zwischen den Ketten, seien es Hauptvalenzen oder Nebenvalezen, auf die Einfriertemperatur hingewiesen. Dabei wurde festgestellt, daß es auch

²⁷⁾ Kolloid-Z. 108, 66 [1944].

²⁸⁾ Ind. Engng. Chem. 34, 1343 [1942].

auf die Beweglichkeit innerhalb der Kette ankommt, die aus sterischen Gründen herabgesetzt sein kann, z. B. im Methacrylester gegenüber dem Acrylester.

H. MEERWEIN, Marburg: Polymerisation des Tetrahydrofurans.

Vortr. berichtet über eine Methode zur Polymerisation von Tetrahydrofuran unter Verwendung von tertiären Oxoniumsalzen. Der Reaktionsmechanismus wurde aufgeklärt²⁹⁾.

E. HUSEMANN, Freiburg/Br.: Über die Abhängigkeit der Wirksamkeit und Toxizität blutgerinnungshemmender Substanzen von der Größe und Gestalt der Molekeln.

Gemeinsam mit K. N. von Kaulla und R. Kappesser wurden die Schwefelsäureester polymerhomologer Reihen von Cellulosen, Polyvinylalkoholen, Stärken und Glycogenen hergestellt und auf ihre blutgerinnungshemmende Wirksamkeit und Toxizität untersucht mit dem Ziel, einerseits einen klinisch verwendbaren Heparinersatz zu finden und andererseits durch Verwendung dieser in Größe und chemischer Gestalt variablen Modelle nähere Einblicke in den Chemismus der Blutgerinnung zu gewinnen.

Es ergab sich aus den Versuchen, daß die unverzweigten Cellulosen und Polyvinylalkohole sehr wirksam sind, während die verzweigten Stärken und kugeligen Glycogene die Blutgerinnung wesentlich weniger, zum Teil gar nicht hemmen. Bei den unverzweigten Produkten nimmt die Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht in geringem Maße ab, die Toxizität erheblich zu. Größte Wirksamkeit bei geringster Toxizität fanden sich bei Fadenmolekeln mit Polymerisationsgraden zwischen 10 und 80. Im Xylanschwefelsäureester wurde eine Substanz gefunden, die geeignet zu sein scheint, das schwer zugängliche Heparin auch klinisch zu ersetzen.

Aus der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung der Länge der wirksamsten Präparate mit der Kantenlänge der Serumproteine wird geschlossen, daß die Wirksamkeit auf einer Anlagerung an Eiweißmolekeln beruht — vermutlich einer Inaktivierung des Thrombins —; auch die Toxizität der langkettigen Molekeln wird auf spezifische Anlagerung an Proteine oder Proteinstrukturen zurückgeführt.

Mittwoch Nachmittag:

Vorsitzender: Prof. Jenckel

H. ZAHN, Badenweiler: Zur Struktur des α -Keratins.

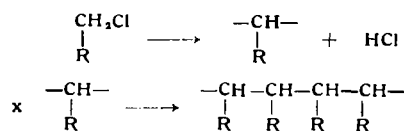
Die zickzackförmig gestreckte Peptid-Kette verkürzt sich zu ebenen Faltungskonstellationen, wenn a) die CO-NH-; b) die NH-CHR-; c) die CHR-CO-Bindung in der Ebene der Kettenglieder umgeklappt wird. Die Richtung der Seitenketten R in Bezug auf die Ebene der Kettenglieder wechselt im Fall b) und c). In allen drei Faltungsformen kommen sich entweder die Carbonylsauerstoffatome oder die ersten Kohlenstoffatome der Seitenketten R näher als sterisch zulässig ist.

Keratine bestehen zu über 50% aus Aminosäuren mit großen Seitenketten R (z. B. Glutaminsäure, Asparaginsäure, Arginin, Lysin, Tyrosin, Cystin). Faltungsformen der Peptid-Kette im α -Keratin, bei deren reversibler Entfaltung beim Übergang zum β -Keratin die großen Seitenketten von der einen Seite der Kettenebene auf die andere rotieren, sind daher unwahrscheinlich. Wenn man die Teile, welche Seitenketten enthalten, d. h. die NH-CHR- und die CHR-CO-Bindung fest läßt und räumliche Faltungen annimmt, ergibt sich eine Möglichkeit für die α -Keratinstruktur: Durch regelmäßiges Umlappen der gewissermaßen als Scharniere wirkenden Peptid-Bindungen verkürzt sich die Höhe von zwei Aminosäureresten der gestreckten Zickzack-Kette von 6,8 auf 5 Å. Diese stereochemische Überlegung führt zu einem ähnlichen Ergebnis wie die gittertheoretische Ableitung von Schiebold³⁰⁾.

Aussprache: Brill, Heidelberg: weist darauf hin, daß u. U. nur die Hälfte des Wertes von 5,1 Å in Frage kommt. **Vortr.:** Die Symmetrie der Kette hängt von den Seitenketten und ihren Konstellationen ab. Diese sind vorerst nicht bekannt.

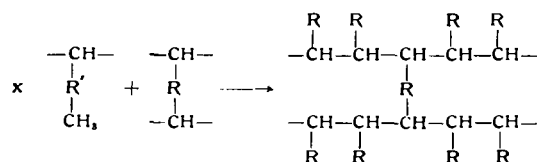
H. BRINTZINGER, Heidenheim: Neue Polymerisate und Mischpolymerisate. (Mit H. W. Ziegler und A. Scholz).

Läßt man auf in der Seitenkette mono-halogenierte Aromaten, z. B. halogenierte Methylbenzole oder halogenierte Methylnaphtaline, eine kleine Menge eines Katalysators, etwa aktives Eisenoxyd, bei ungefähr 70°–80° C einwirken, so spaltet sich Halogenwasserstoff ab und die entstehenden Radikale polymerisieren zu linearpolymeren Kunstharzen:



Führt man die Reaktion mit verschiedenartigen, in der Seitenkette halogenierten Aromaten durch, so werden die entsprechenden Mischpolymerisate erhalten. Setzt man den monohalogenierten noch kleine Mengen an zwei

Seitenketten halogenierter Aromaten zu, also z. B. zum Xylylhalogenid noch ein wenig Xylylenhalogenid, so bilden sich vernetzte Mischpolymerisate mit höherem Erweichungspunkt:



Auch mit Styrol können Mischpolymerisate erzeugt werden. Die Reaktion erfolgt sogar noch mit einem nur 5% Arylhalogenid enthaltenden Styrol. Die Polymerisation der Arylradikale zieht also die des Styrols mit.

Die Harze eignen sich besonders gut für Anstrichzwecke. Sie sind löslich in Aromaten, chlorierten Kohlenwasserstoffen, den Estern der Essigsäure, Cyclohexanon. Die Mischpolymerisate mit Styrol lösen sich außerdem in Ligroin, Laekbenzin, hydrierten Aromaten, Aceton, Äther und Methylcyclohexanol. Alle sind unlöslich in aliphatischen Alkoholen und beständig gegen kaltes und kochendes Wasser, sowie gegen Säuren und Laugen. Die Lösungen liefern einen klaren, durchsichtigen und festhaltenden Film. Die Bindemittelverträglichkeit, z. B. mit Nitrocellulose, Benzylcellulose, Polystyrol, Vinoflex und Chlorkautschuk ist sehr gut.

Auch eine Veredlung ist möglich. Durch Verkochen mit Alkydalen bei 200° bis 240° C oder mit trocknenden Ölen lassen sich die Polymerisate veredeln, was insbesondere für die Mischpolymerisate mit Styrol von Bedeutung ist, da Polystyrol einer solchen Veredlung nicht zugänglich ist. Die Reaktionsprodukte sind mit wenigen Ausnahmen thermoplastisch und lassen sich im Spritzgußverfahren verarbeiten. Die Erweichungspunkte liegen im allgemeinen zwischen 50° und 135° C. Das Polymerisat aus o-Xylylchlorid sowie das Mischpolymerisat aus o-Xylyl- und o-Xylylenbromid lassen sich durch Erwärmen nicht mehr erweichen, sie sind aber in den oben genannten Lösungsmitteln löslich. Die Farbe der Kunstharze ist je nach den Ausgangsstoffen und Versuchsbedingungen hellgelb, orange, rot oder braun. Die meisten Produkte fluoreszieren grün.

Zur Einleitung der Reaktion erforderliche Katalysatormenge ist sehr gering, bei Laboratoriumsansätzen etwa 0,2% des zu polymerisierenden Materials. Der stückige Katalysator ist ohne weiteres vom Polymerisat abzutrennen. Die Halogenwasserstoffabspaltung und Polymerisation wird durch verschiedene Kontakte herbeigeführt. Bei Verwendung von o-Xylylbromid wird die Reaktion durch folgende Katalysatoren bei den in Klammern angegebenen Temperaturen ausgelöst: aktives Eisenoxyd (65° C), Rotschlamm bzw. mit 5% plastischem Ton vermischter Rotschlamm, beide bei 1000° C gebrannt (75° C), Vanadinpentoxyd (85° C), Kobalt(III)-oxyd (135° C), Mangan(III)-oxyd (165° C), Eisen (90° C), Aluminium (100° C), Silber (125° C). Kupfer, Nickel, Kupferoxyd, Chrom(III)-oxyd, Aluminiumoxyd, Titandioxyd, Siliciumdioxyd sind unwirksam.

Die Bedeutung der so gewonnenen Kunstharze beruht nicht nur auf ihrer Anwendungsmöglichkeit, sondern auch auf der Verwendbarkeit neuer Rohstoffe für die Kunstharzherstellung. Über eine Reihe weiterer neuer Kunstharze auf neuer Rohstoffbasis soll später berichtet werden.

W. KERN, Mainz: Die Katalyse der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

Die Polymerisation einfacher, ungesättigter Verbindungen ist eine Kettenreaktion, für die ein Radikalmeechanismus wahrscheinlich ist. Radikale lösen die Polymerisation aus (Taylor, Rice, Schulz, Wittig). Zu den wichtigsten Katalysatoren gehören Peroxyde (Holt u. Steimig, Staudinger u. Laufenschläger, Klatte u. Rollet). Molekularer Sauerstoff bildet mit vielen ungesättigten Verbindungen Peroxyde, die polymerisationsauslösend wirken; er wirkt aber auch durch Absättigung der wachsenden Molekel-Ketten inhibierend. Diese beiden Reaktionsmöglichkeiten kennzeichnen die eigenartige Doppelrolle des molekularen Sauerstoffes bei der Polymerisation.

Für die Deutung der Wirkungsweise der Peroxyde wurde früher die Bildung von „aktivem“ Sauerstoff, heute aber diejenige von Radikalen angenommen. Das RH-Schema der thermischen Zersetzung von Peroxyden in organischen Lösungsmitteln (Gelissen, Boeseken, Hermans) bietet keine ausreichende Grundlage für die Erklärung des Primäraktes der peroxydischen Polymerisation. Dagegen ist dies bei der Annahme eines Radikalzerfalls der Peroxyde (Rieche, Hey u. Waters) unter Berücksichtigung neuer Ergebnisse von Bartlett der Fall. Für die Auslösung des Primäraktes der peroxydischen Polymerisation durch Radikale spricht auch der nachgewiesene Einbau der Peroxyde in die Makromolekeln (Kern, Price, Jacobi, Hopff, Bartlett, Breitenbach und Mitarb.).

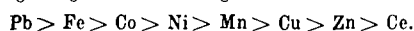
Eingehende Untersuchungen³¹⁾ über die Grundlagen der Polymerisation, insbesondere die Rolle des molekularen Sauerstoffes, haben zu neuen Erkenntnissen geführt. Die Emulsionspolymerisation von Chloropren wird durch molekularen Sauerstoff gehemmt und diese Hemmung durch Ausschluß des

²⁹⁾ Erscheint demnächst in den Chem. Ber.

³⁰⁾ Kolloid.-Z. 96, 296 [1941].

³¹⁾ Die Arbeiten wurden von mehreren Arbeitskreisen in den Laboratorien der ehemaligen IG-Farbenindustrie A.G. in Höchst, Leverkusen und Ludwigshafen ausgeführt und in einer Reihe von Patentanmeldungen niedergelegt.

selben beseitigt; Zusatz von Reduktionsmitteln (Sulfit, Hyposulfit), die molekularen Sauerstoff zu binden vermögen, wirkt stark beschleunigend (Winnacker, Palat). Auch die peroxydische Polymerisation ungesättigter Verbindungen wird durch molekularen Sauerstoff gehemmt und diese Hemmung durch Ausschluß desselben aufgehoben; Zusatz von Reduktionsmitteln bei der peroxydischen Polymerisation wirkt stark beschleunigend (Logemann). Die Polymerisation wird durch Umsetzung der Peroxyde mit den Reduktionsmitteln ausgelöst. Redox-Reaktionen beschleunigen die Polymerisation ungesättigter Verbindungen (Logemann, Monheim, Sönke). Auch nichtperoxydische Oxydationsmittel, wie Chlorate, sind einsetzbar (Monheim). Zur Deutung der Redox-Katalyse wird angenommen, daß bei der Redox-Reaktion Radikale gebildet werden, die den Primärakt der Polymerisation auslösen. Entsprechend den Oxydo-Reduktionen kann auch die Redox-Polymerisation durch Metallverbindungen, insbesondere Eisenverbindungen, beschleunigt werden (Kern, Logemann). In Übereinstimmung mit Anschauungen von Haber und Willstätter wird eine monovalente Reduktion der Per-Verbindungen durch 2wertiges Eisen und eine Oxydation des Reduktionsmittels durch 3wertiges Eisen angenommen (Übertragungskatalyse). Bei der Redox-Polymerisation in Substanz und in Lösung sind auch andere Metalle katalytisch wirksam. Es lassen sich „Wirksamkeitsreihen“ aufstellen; für die Polymerisation von Styrol mit dem Redoxsystem Benzoylperoxyd-Benzoin und organisch löslichen Metallverbindungen ergibt sich z. B. folgende Reihe:



Da auch Metalle, die nicht in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten können, eine gewisse Wirksamkeit zeigen, so ist die Deutung der Metallredoxkatalyse durch eine Übertragungsreaktion nicht in allen Fällen möglich. Es ist auch fraglich, ob die Annahme einer Komplexbildung des Metalles mit dem Reduktionsmittel (Wieland) eine ausreichende Erklärungsmöglichkeit bietet. Erst wenn die metallkatalysierten Oxydoreduktionen genügend erforscht sind, wird auch der Mechanismus der Metallredoxpolymerisation aufgeklärt werden können.

Auch molekularer Sauerstoff kann die Rolle eines Oxydationsmittels in einem Redoxsystem spielen; in diesem Falle ist die Autoxydation des Reduktionsmittels der polymerisationsauslösende Vorgang (Kern, Logemann). Diese „Autoxkatalyse“ kann ebenfalls durch Metallverbindungen beschleunigt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß solche Katalysatorsysteme auch in der Natur eine Rolle spielen, z. B. bei der Bildung von Naturkautschuk. Auch die Filmbildung trocknender Öle kann unter diesen neuen Gesichtspunkten betrachtet werden.

Aussprache: Eistert, Speyer: Für die Polymerisations-Reaktion sind, wie für zahlreiche andere Reaktionen an organischen Systemen, zwei „Grenz-Chemismen“ möglich, der (krypto-)ionische und der (krypto-)radikalische. Welchem von beiden jeweils das größere „Gewicht“ zukommt, hängt von den konstitutionellen Bedingungen und vom Katalysator ab. Startet man die Polymerisation durch freie Radikale, Radikalbildner oder Redox-Systeme, so dürfte in jedem Falle der radikale Chemismus überwiegen. Zu den Startmitteln für radikalische Reaktionen gehören auch die Diacylperoxyde. Es ist bemerkenswert, daß sich die sehr stark polar gebauten Ketten-acetale $(\text{RO})_2\text{C}=\text{CH}_2$ nicht durch Diacylperoxyde polymerisieren lassen, sondern nur durch polarisierende Mittel³²⁾; hier hat also der (krypto-)ionische Chemismus das Übergewicht. — Die Photo-Polymerisation des Methacrylestere in der Gasphase wird durch Sauerstoff-Atome katalysiert, durch Sauerstoff-Molekeln dagegen inhibiert³³⁾. Das steht mit dem erwarteten radikalischen Chemismus in Einklang: Freie Sauerstoff-Atome starten neue Radikal-Kettenreaktionen, während molekularer Sauerstoff bekanntlich Radikale unter Bildung von Dialkyl-peroxyden abfängt. Jenckel, Aachen: Wir haben mit Frl. Metlegang die Polymerisationsgeschwindigkeit des Vinylchlorids untersucht. Die Umsatzkurve verläuft in ihrem ganzen Bereich proportional der Wurzel aus der Katalysator-Konzentration. Wir haben daraus auf eine Spaltung des Peroxyds in zwei gleiche Teile geschlossen, wie sie auch Herr Kern annimmt. Es muß sich jedoch um ein der Reaktion vorgelagertes Gleichgewicht handeln. G. V. Schulz, Mainz: Polymerisiert man Methacrylsäuremethylester unter Luft oder reinem Sauerstoff, ohne Zugabe eines weiteren Beschleunigers, so erkennt man besonders schön die sich überlagernde beschleunigende und hemmende Wirkung des Sauerstoffs. Man beobachtet zunächst eine „Induktionsperiode“, während der die Polymerisation vollständig unterdrückt ist. Diese ist unter Sauerstoff länger als unter Luft; sie wird durch die hemmende Wirkung des Sauerstoffs verursacht. Während der Induktionsperiode bildet sich zwischen dem Monomeren und Sauerstoff ein Peroxyd (leicht nachweisbar durch Rhodanid). Nach Abschluß der Induktionsperiode beginnt die Polymerisation und zwar unter O_2 wesentlich schneller als unter Luft. Der schnelleren Reaktion entspricht eine größere Menge Peroxyd. Man darf wohl allgemein annehmen, daß die Beschleunigung durch Sauerstoff eine Wirkung entstehender Peroxyde ist, während die Hemmung eine Reaktion des molekularen Sauerstoffs mit den wachsenden Ketten ist³⁴⁾. — Beim Styrol ist die Wirkung von Sauerstoff viel weniger ausgeprägt.

³²⁾ McElvain u. Mitarb. J. Amer. chem. Soc. 62, 964 [1940].

³³⁾ Melville, Chem. Zbl. 1939, 1, 1155.

³⁴⁾ G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem. (B) 50, 305 [1941]; Z. Elektrochem. 47, 749 [1941]. In dieser Arbeit hatten wir die Hemmung durch molekularen Sauerstoff noch nicht berücksichtigt.

Vorsitzender: Prof. Brill

A. MÜNSTER, Heidelberg: Solvation und Beweglichkeit hochpolymerer Fadenmolekeln³⁵⁾.

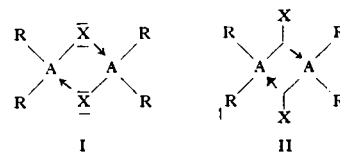
Die Theorie der athermischen Lösung (Huggins, Miller, Münster) gibt bei geeigneter Wahl der Parameter die thermodynamischen Eigenschaften gelöster Fadenmolekeln im allgemeinen auch quantitativ befriedigend wieder. Es gibt indessen eine Reihe von experimentellen Ergebnissen, die sie nicht zu erklären vermag. Durch eine von der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung ausgehende Rechnung kann man zunächst rein thermodynamisch zeigen, daß alle beobachteten Abweichungen von der Theorie der athermischen Lösung sich durch die Solvation qualitativ deuten lassen. Die entwickelten Formeln ermöglichen es, in den thermodynamischen Funktionen den von der Solvation herrührenden Anteil abzutrennen und damit die Theorie der athermischen Lösung an beliebigen irregulären Systemen quantitativ zu prüfen. Da das zur unmittelbaren Anwendung der thermodynamischen Formeln erforderliche experimentelle Material noch nicht vorliegt, ist es notwendig, statistische Rechnungen heranzuziehen. Diese ergeben, daß die negative Verdünnungswärme in erster Näherung dem Quadrat des Volumenbruches proportional ist, die positive dagegen stärker mit der Kettenlänge anwächst. Bei der Betrachtung der Verdünnungsentropie zeigt sich, daß der Solvationsanteil für das System Kautschuk-Toluol nur relativ klein ist, dagegen bei Kautschuk-Benzol bereits ca. 50% der gemessenen Werte beträgt. Der athermische Anteil der Verdünnungsentropie stimmt in beiden Fällen gut mit der Theorie überein. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann der osmotische Druck für die genannten Systeme in Übereinstimmung mit der Erfahrung vorausberechnet werden.

Die Theorie führt im (Gegensatz zu Untersuchungen von Huggins und Flory) zu dem Ergebnis, daß die Abweichungen von der idealen Lösung umso geringer sind je größer die Beweglichkeit der Fadenmolekeln ist. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß in einer polymerhomologen Reihe die Steigung der Kurven des reduzierten osmotischen Druckes umso kleiner ist, je höher der Polymerisationsgrad ist. Diese Folgerung wird durch zahlreiche Messungen bestätigt. Die quantitative Analyse des Effektes ermöglicht Aussagen über den Grad der Beweglichkeit. Diese zeigen bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Schlüssen, die man aus den Molekularformeln zieht. Der absolute Grad der Beweglichkeit erweist sich als verhältnismäßig klein. Es läßt sich zeigen, daß der erwähnte Effekt bei negativer Verdünnungswärme (diese liegt bei den diskutierten Systemen vor), nicht durch die Solvation erklärt werden kann.

Aussprache: Pummerer, Erlangen: Kann die verhältnismäßige Begünstigung der gestreckten Form von Fadenmolekeln nicht mit der Solvation zusammenhängen? An einem gestreckten Faden könnten sich allseits Lösungsmolekeln in größtmöglicher Zahl anlagern, während das bei Knickung und Knäulung erschwert sein dürfte. Der Unterschied in der Solvation in verschiedenen Mitteln wie Toluol und Benzol kann durch die Form der Molekel bedingt sein, indem z. B. Toluol nicht immer mit der Benzolseite, die sicher die additionsfähige ist, an die Fadenmolekel herankommt.

B. EISTERT, Darmstadt: Über Assoziation durch „Brücken“.

Eine Reihe von Verbindungen vom Typus $\text{R}_2\text{A-X}$ zeigt die Erscheinung der Assoziation zu Dimeren oder noch höheren Polymeren. Man findet sie namentlich, wenn A ein Element der 3. Gruppe und X = Halogen, eine Alkoxy-, Alkylmercapto-, Dialkylamino- oder Dialkylphosphino-Gruppe oder Wasserstoff oder sogar eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist; R kann = X oder eine Alkyl-Gruppe sein. Beispiele: AlCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Al-N}(\text{CH}_3)_2$, BH_3 , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Da Verbindungen, in denen A ein Element der 5. Gruppe ist, nur monomer auftreten, kann man als Voraussetzung für die Assoziation die Oktettlücke betrachten, die das Atom A in den assoziierenden Verbindungen hat. Man pflegt z. B. das dimerе AlCl_3 gemäß Formel I mit zwei Cl-„Brücken“ zu formulieren, wobei die Bindung durch „Hinüberziehen“ je eines einsamen Elektronenpaares der beiden Brückenatome in die Oktettlücken der Brückenköpfe A zustandekommen soll. Formel I steht, was die gegenseitige räumliche Verzahnung betrifft, in Übereinstimmung mit A. Werners Theorie der mehrkernigen Komplexe und mit den Ergebnissen von Elektronenbeugungsauf-



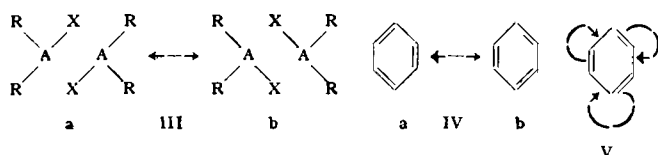
nahmen³⁶⁾. Sie läßt sich sinngemäß auch auf andere Verbindungen $\text{R}_2\text{A-X}$ übertragen, sofern X einsame Elektronenpaare enthält. Gegen sie erhebt sich uns Bedenken, daß sie den Brücken X „Onium-Charakter“-zuschreibt, den sie offensichtlich nicht besitzen. Vor allem ist sie auf die Verbindungen mit X = H oder Alkyl nicht anwendbar, da diese keine einsamen Elektronenpaare haben. Da die physikalischen Untersuchungen aber für das dimerе $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

³⁵⁾ Ausführliche Mitteilung demnächst in der Z. Naturforsch.

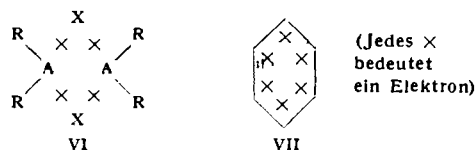
³⁶⁾ Palmer u. Elliott, J. Amer. chem. Soc. 60, 1852 [1938].

und das Diboran B_2H_6 gleiche Struktur wie für das dimere $AlCl_3$ ergaben³⁷⁾, muß nach einem einheitlichen Bindungsvorgang in allen diesen Fällen gesucht werden.

Als solcher reicht die reine Dipol-Assoziation nicht aus, denn dann müßten z. B. auch $As(CH_3)_3$ oder $SbCl_3$ assoziieren, die im Gegensatz zum monomeren $AlCl_3$ usw. ein permanentes Dipolmoment besitzen. — Von C. A. Knorr, E. Wiberg und B. Eistert wurden verschiedene Varianten eines besonderen Bindungstypus diskutiert³⁸⁾, wonach die Brückenbindung durch je ein Elektronenpaar bewirkt werde, das gleichzeitig den beiden Atomen A und einem Brückenatom X zugehöre, also drei Atome verbinde, was etwa durch Formel II symbolisiert werden kann. Im Gegensatz zur Auffassung I erscheint bei II das bindende Elektronenpaar von X in die Oktettlücke von A „hinübergezogen“. Diese Hypothese ist auch auf die Hydride und die Alkylderivate anwendbar, erschien aber zunächst physikalisch unbefriedigend. Sie erhält jedoch physikalischen Sinn durch die kürzlich von F. Seel³⁹⁾ begründete „Borin-Bindungs-Theorie“, wonach das Diboran ein durch quantenmechanische Resonanzkräfte stabilisiertes Reaktionsknäuel aus zwei Molekeln BH_3 ist. Die verallgemeinerte Formel III a \leftrightarrow b für eine derartige Resonanz-Austauschwechselwirkung entspricht der üblichen Formulierung mesomerer Systeme mit innermolekularer Resonanz, z. B. des Benzols IV a \leftrightarrow b. Bekanntlich kann man den Wechsel der Elektronenpaar-Zugehörigkeiten durch Formel V veranschaulichen, was besonders in der englischen Literatur üblich ist. Tut man das gleiche bei III a \leftrightarrow b, so kommt man zur Formel II.



Als einfachere Schreibweise empfiehlt sich Formel VI mit „Ein-Elektron-Bindungen“ zwischen A und X⁴⁰⁾. Sie geht aus II bzw. III dadurch hervor, daß man die Elektronenpaare aufteilt, und entspricht der Thiele-Stark-E. Hückelschen „Drei-Elektronen-Bindungs“-Formel des Benzols VII.



Es scheint plausibel, daß der wirkliche Bindungszustand bei Brücken X, die einsame Elektronenpaare besitzen, mesomer zwischen I und VI ist, die von gleicher Multiplizität sind; und zwar sollte I umso größeres „Gewicht“ haben, je größer die Tendenz von X zur onium-artigen Betätigung ist, also in der Reihe $X = \text{Halogen} < O < S < N$ zunehmend. Zu klären bleibt vor allem, warum manche Verbindungen R_2A-X gleichwohl nur monomer auftreten (z. B. BF_3) und andere zu tri- und höherpolymeren Assoziaten zusammentreten. Außer räumlichen Faktoren dürften hierfür die spezifischen Affinitäten zwischen A und X eine Rolle spielen.

Am Beispiel $2 PFCIBr \rightleftharpoons PFCI_2 + PFCBr_2$ ⁴¹⁾ und $R-Li + R'-J \rightleftharpoons R-J + R'-Li$ ⁴²⁾ wurden Fälle nicht-stabiler Reaktionsknäuel erläutert. Schließlich wurde gezeigt, wie in der Reihe der einfachen Hydride mit zunehmendem (δ)-Charakter des H-Atoms zunächst Assoziation über „H-Anion-Brücken“ (BH_3) und schließlich Bildung von Ionengittern (LiH) erfolgt, während mit zunehmendem (δ)-Charakter des H-Atoms eine andersartige Assoziation, nämlich die über Protonbrücken, stattfindet. Die Proton-Brücke scheint im Gegensatz zur Anion-Brücke in erster Linie auf der gegenseitigen Anziehung und Deformation der X-H-Dipole zu beruhen, wobei die vollständige Proton-Übertragung der Grenzfall ist. Das Proton braucht dabei keineswegs genau in der Mitte zwischen je zwei „Brückenköpfen“ X zu stehen, obgleich das für symmetrische Proton-Brücken-Systeme, z. B. für das Anion $[F-H \leftarrow F]^-$ oder für Dämpfe von dimeren Carbonsäuren, wahrscheinlich ist.

Aussprache: Hückel, Göttingen: weist darauf hin, daß das Problem von verschiedenen Seiten aufgegriffen wurde und daß Pitzer in seiner letzten Arbeit im J. Amer. chem. Soc. mit der vorgetragenen Ansicht übereinstimmt. Die engl. Schule schreibt beim Al_2Cl_6 die Halogenbrücke immer noch mit einem Pfeil wie bei den Oxoniumverbindungen. Da dies bei dem $Al_2(CH_3)_6$ nicht geht, wird eine Verbindung über den Wasserstoff der beiden Methylene konstruiert, die recht gezwungen erscheint. Wenn man für Chlor-Brücken Bindungen analog den H-Brücken im Borwasserstoff annimmt, wäre sie auch für Hydroxylbrücken nicht ausgeschlossen. Somit ergäbe sich eine Erklärung für das besondere chemische Verhalten der ol-Brücken, das sich von dem der Hydroxo-Gruppe und von dem der Oxonium-Verbindungen unterscheidet. Viel-

leicht beruht die bisher noch ungeklärte Isomerie der Rhodo- und Erythrochromisalze, deren Kation $[(NH_3)_5CrOHC(NH_3)_5]^{2+}$ ist, darauf, daß bei den Rhodosalzen eine ol-Brücke vorliegt, die Erythrosalze dagegen wahre Oxoniumsalze sind. Die Wernersche Deutung dieser Isomerie ist nicht haltbar.

E. JENCKEL, Aachen: *Dampfdruck und Entmischung von hochmolekularen Lösungen.*

Bezüglich der experimentellen Ergebnisse und des Versuchs ihre Deutung als sog. „reguläre Lösungen“ sei auf das frühere Referat in dieser Zeitschrift verwiesen⁴³⁾.

Inzwischen hat besonders A. Münster (Vortrag auf dieser Tagung) errechnet, daß die Mischungsentropie hochmolekularer Lösungen

$$-R \ln x_1 + R \frac{x_1^2}{x_1^2} \cdot \frac{\alpha}{P}$$

beträgt, also nicht nur ein wenig, sondern sehr stark vom idealen Wert abweicht (x_1 = Molenbruch, x_1^1 und x_1^2 = Grundmolenbruch des Lösungsmittels bzw. des Hochmolekularen, P = Polymerisationsgrad, α = Störungsparameter nach Münster, für starre Kettenmolekeln proportional P und größenordnungsmäßig etwa = 100). Hiermit erhält man die kritischen Daten der sich entmischenden hochmolekularen Lösung zu

$$x_{1,\text{krit}}^1 = 1 - \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\alpha}}$$

$$RT_{\text{krit}} = -r_1 \Omega \frac{P}{\alpha} \left(1 - \frac{17}{4\sqrt{\alpha}}\right)$$

und in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung ($r_1 \Omega$ = Differenz der Bindungsenergien pro Grundmol).

Die Entmischung ist ein außerordentlich empfindliches Reagens auf die Form der zu Grunde liegenden Dampfdruckkurve. Setzt man z. B. im Nenner des oben genannten Entropiewertes statt x_1^2 den Wert 1 oder x_1^1 , so berechnet man ganz unrichtige kritische Daten. Es liegt nahe, auch bei den sich lückenlos mischenden Lösungen anzunehmen, daß die Abweichung vom idealen Verhalten hauptsächlich durch die besondere Mischungsentropie bedingt sei (sog. athermische Lösungen). Dann müßte für hohe Konzentrationen das Zusatzglied der Mischungsentropie proportional zu x_1^2 und nicht zu $\frac{x_1^2}{x_1^2}$ sein.

Aussprache: Haase, Marburg: weist auf die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Herzfeld-Heitlersehen Ansatzes für Mischungswärmen binärer Mischungen hin. — Voraussetzung dafür, daß die Mischungswärme in Bezug auf den Wert beim Molenbruch 0,5 symmetrisch verläuft, ist nach dem einfachsten Modell (außer der Abwesenheit weitreichender (z. B. elektrostatischer) Kräfte und gleicher Anzahl nächster Nachbarn bei jeder Molekel) gleiche Größe und Form der beiden Molekelarten. Um die Symmetrie formal beizubehalten, kann man mit van Laar, Hildebrand und Scatchard als weiteren Parameter das Verhältnis der Molvolumina oder nach Staverman⁴⁴⁾, im Anschluß an Langmuir'sche Überlegungen, das Verhältnis der Molekeloberflächen in den Ausdruck für die Mischungswärme einführen, also statt des Molenbruchs einen „Volumenbruch“ bzw. „Oberflächenbruch“ benutzen. Vortr.: Das Oberflächenverhältnis ist in gewissem Sinne schon durch Einführung des Polymerisationsgrades berücksichtigt.

Donnerstag Vormittag:

Vorsitzende: Prof. Husemann

G. V. SCHULZ, Mainz: *Die Ermittlung der physikalischen Gestalt von Makromolekeln.*

In der Strukturformel, welche die gegenseitige Anordnung der Grundmolekel angibt, stellt sich die chemische Gestalt der Molekel dar. Wegen der — freien oder behinderten — Drehbarkeit um die Valenzachsen sind mit einer bestimmten chemischen Gestalt noch sehr verschiedene Arten der Raumerfüllung vereinbar. Die tatsächlich vorliegende Raumgestalt einer Makromolekel sei als deren physikalische Gestalt bezeichnet.

Sind die Grundmolekeln einer Kette unter dem Einfluß innermolekularer Kräfte (z. B. Wasserstoffbindungen) derart gefaltet, daß sie in einem bestimmten Muster fest aneinanderliegen, so entsteht ein Gebilde, welches nach allen Richtungen größer als die Molekeln des Lösungsmittels ist. Solche Teilchen, die isodiametrisch (Sphärokolloide), langgestreckt oder abgeplattet sein können, bezeichnen wir als korpuskulare Teilchen. Sie kommen hauptsächlich bei den Proteinen vor. Fällt diese innermolekulare Bindung fort, so treten Fadenmolekeln als Stäbchen (mehr oder weniger deformiert) oder als Knäuel auf, wobei man nach W. Kuhn noch den Typus des durchspülten und des undurchspülten Knäuels unterscheiden kann (lineare Teilchen).

Die physikalische Gestalt korpuskularer Teilchen kann man aus der Viskositätszahl (Kuhn, Peterlin, Burgers), dem bei der Sedimentation in der Ultrazentrifuge und der Diffusion auftretendem molekularen Reibungsfaktor (Herzog, Perrin) und neuerdings auch dem osmotischen Druck (G. V. Schulz)

⁴³⁾ 59, 31 [1947].

⁴⁴⁾ Dissertation, Leyden 1938.

³⁷⁾ $Al(CH_3)_3$: A. Burawoy, Nature [London] 155, 269 [1945]; K. W. F. Kohlrausch u. J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 52, 185 [1942]; Diboran: J. Wagner, ebenda 53, 85 [1945].

³⁸⁾ Siehe B. Eistert, ebenda 52, 206 [1942].

³⁹⁾ F. Seel, Z. Naturforsch. 1, 145 [1946].

⁴⁰⁾ Eine V entsprechende Formel wurde für das Diboran bereits von A. F. Core, Soc. chem. Ind. 46, 642 [1927] vorgeschlagen.

⁴¹⁾ M. L. Delwaille u. F. Francoise, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 223, 796 [1946].

⁴²⁾ Gilman u. Jones, J. Amer. chem. Soc. 63, 1441 [1941].

berechnen. Das Ergebnis einer solchen Untersuchung kann jedoch nur dann als gesichert angesehen werden, wenn mindestens 2 Methoden übereinstimmen, da jede Methode nur unter Zugrundelegung eines bestimmten Modells einen eindeutigen Zahlenwert für die Abmessungen der Molekel liefert. Die Richtigkeit des Modells (etwa Stäbchen oder Scheibchen) ergibt sich erst aus der Übereinstimmung mehrerer voneinander unabhängiger Methoden. Aus Sedimentation und osmotischem Druck findet man übereinstimmend für Serumglobulin als Stäbchen das Achsenverhältnis 7 ± 1 , für Myosin $200 \pm 40^{45)}$ (letzteres nach Messungen von H. H. Weber).

Die physikalische Gestalt linearer Makromolekeln wird nach W. Kuhn durch das „statistische Fadenelement“ (Segment) bestimmt. Man ersetzt die Fadenmolekel durch ein Modell, das aus starren stabförmigen Gliedern, den Segmenten, besteht, welche linear aneinandergereiht und gegeneinander völlig frei beweglich sind. Je starrer die Molekel ist, aus umso längeren und an Zahl geringeren Segmenten besteht es. Aus Zahl und Länge der Segmente läßt sich nach Kuhn mit Hilfe statistischer Methoden die durchschnittliche Länge und Breite des Knäuels berechnen. Aus Viskosität, Strömungsdoppelbrechung und osmotischem Druck errechnet man die Länge des Segments. — Die Wellenlängenabhängigkeit des Streulichts dagegen erlaubt es andererseits, die äußeren Abmessungen des gesamten Knäuels zu bestimmen⁴⁶⁾.

Nitrocellulosen gehorchen dem Staudingerschen Viskositätsgesetz und sind demzufolge nach Kuhn dem Typus des durchspülten Knäuels zuzuordnen. Bis zu Molekulargewichten von etwa 100000 sind sie allerdings auf Grund der Sedimentation und der Viskosität annähernd stabförmig (Mosimann), erst bei höheren Kettenlängen tritt Knäuelung auf. Ihr Segment besteht aus etwa 50–100 Grundmolekeln. Polystyrole haben „weichere“ Molekeln, deren Gestalt noch stark vom Lösungsmittel abhängt. In guten Lösungsmitteln sind sie auf Grund von Viskositäts-, Sedimentations- und Diffusionsmessungen dem Typus des durchspülten, in schlechten dem Typus des undurchspülten Knäuels zuzuordnen⁴⁷⁾, genauere Zahlenwerte können jedoch noch nicht angegeben werden. Nach Lichtstreuungsmessungen⁴⁸⁾ ist der Knäuel bei einem Polymerisationsgrad von 6000 auf mindestens $1/10$ der gestreckten Länge gestaucht. — Ein Polymethacrylsäureester vom Polymerisationsgrad 30000 ist nach Streuungsmessungen auf etwa $1/20$ gestaucht.⁴⁹⁾ Kautschukmolekeln sind nach Viskositätsmessungen und solchen des osmotischen Drucks⁴⁵⁾ besonders leicht deformierbar. Die Weichheit der meisten Kunststoffe liegt zwischen derjenigen von Polystyrol und Kautschuk, wobei das Lösungsmittel einen beträchtlichen Einfluß hat.

Aussprache: Vortr.: Fest gebundenes Lösungsmittel ist der Molekel hinzuzurechnen. Soweit man aus den bisher vorliegenden Versuchen erkennt, beträgt es 20 bis maximal 100% der „trockenen“ Substanz. Bei der Auswertung osmotischer Messungen darf keine Verdünnungswärme vorliegen, da sonst der Mischungsanteil der Entropie nicht mit Sicherheit erfaßbar ist, von welchem aus allein Schlüsse auf die Gestalt gezogen werden können. Die Theorie gilt daher bisher nur für athermische Lösungen. Auch die interessanten Rechnungen Münsters haben m. E. das Problem noch nicht so weit gelöst, daß man aus dem osmotischen Druck von Lösungen, welche Verdünnungswärmen aufweisen, Schlüsse auf die Gestalt ziehen darf. — **Münster, Heidelberg:** Die Annahme, daß die Proteinlösungen die Verdünnungswärme in erster Näherung zu vernachlässigen sei, erscheint nicht unbedenklich. Zahlreiche Gründe sprechen für eine erhebliche Hydratation der Eiweißkörper, die in der Literatur auch allgemein angenommen wird. Berechnet man nach der statistischen Theorie der athermischen Lösung den osmotischen Druck des Hämoglobins, so findet man zwar größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den Messungen von Adair. Die theoretischen Werte liegen aber nicht unbeträchtlich unter den experimentellen. Dies läßt sich durch eine negative Verdünnungswärme befriedigend erklären. **Vortr.:** Proteine, die nach Sedimentationsmessungen Sphäromolekeln haben, geben den berechneten osmotischen Druck.⁴⁹⁾ Man ist daher berechtigt, aus den höheren osmotischen Koeffizienten von Hämoglobin und Myosin Schlüsse auf die Gestalt zu ziehen. Übrigens braucht Hydratation nicht immer mit negativer Verdünnungswärme verbunden zu sein. Verdünnungswärme tritt nur auf, wenn die Hydratation konzentrationsabhängig ist. Bei hoher Verdünnung ist die Hydratation maximal und die Verdünnungswärme verschwindet. Bei Stoffen mit korpuskularen Teilchen wie den Proteinen ist dieser Zustand bei geringer Verdünnung erreicht als bei Stoffen mit Fadenmolekeln.

J. HENGSTENBERG und A. ZIEGER, Ludwigshafen: *Ultrazentrifugen- und Diffusionsmessungen an hochmolekularen Kunststoffen.*

Mittels der Ultrazentrifuge und durch Diffusionsmessungen wurden Bestimmungen der Molekelgröße, der Molekelform und der Polymolekularität an einigen hochmolekularen Kunststoffen durchgeführt. Das Molekulargewicht M , das nach der Svedbergformel

$$M = \frac{sRT}{D(1-V\zeta)}$$

(s = Sedimentationskonstante, D = Diffusionskonstante, V = spezifisches Volumen der Substanz in Lösung, ζ = Dichte des Lösungsmittels, R = Gas-

konstante, T = absolute Temperatur) berechnet wird, ist von der Molekelgestalt unabhängig. Für s und D sind die Grenzwerte für die Konzentration $c \rightarrow 0$ einzusetzen. Zur Extrapolation werden Konzentrationsfunktionen benutzt, die auf Grund der experimentellen Daten und theoretischer Überlegungen aufgestellt wurden. In diese Gleichungen gehen die Viskosität der Lösung und bei D außerdem die Steigungskonstante des osmotischen Druckes ein.

Alle Produkte werden unfractioniert untersucht. Da sie zum Teil durch die Steuerung des Polymerisationsablaufs sehr uneinheitlich sind, ist festzulegen, welche Mittelwerte des Molekulargewichts bei der benutzten Auswertungsmethode erhalten werden. Es ergab sich auf Grund der theoretischen Überlegungen von Jullander⁵⁰⁾ und der experimentellen Daten, daß das durch die Messung von s und D bestimmte Molekulargewicht zwischen dem Zahlendurchschnitt M_n und dem Gewichtsduchschnitt M_w liegt. Der Durchschnittswert M_n wird z. B. erhalten, wenn man die Molekulargewichte osmotisch oder mittels der Endgruppenmethode bestimmt. Bei dem viskosimetrischen Bestimmungsverfahren sowie durch die Messung der Lichtstreuung erhält man den Gewichtsduchschnitt M_w . Die Größe der zu erwartenden Abweichung hängt außer von der Uneinheitlichkeit auch von der Form der Verteilungskurve und der Molekelform ab und kann aus Berechnungen von Jullander⁵⁰⁾ geschätzt werden.

Besonders eingehende Messungen wurden an einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen gemeinsam mit G. V. Schulz⁵¹⁾ durchgeführt. An 8 Produkten wurde für einen Molekulargewichtsbereich von 100000–1000000 innerhalb der experimentellen Fehler und der durch die Uneinheitlichkeit bedingten Abweichungen eine gute Übereinstimmung mit dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht gefunden. Für gute Lösungsmittel ergab sich auch die Gültigkeit der Staudinger-Gleichung mit abgeändertem K_m -Konstanten. In einem schlechten Lösungsmittel (Methylisopropylketon) war der Zusammenhang der Viskosität mit dem Molekulargewicht jedoch durch die Gleichung $\eta_{sp} = K_m \cdot M^{0.73}$ gegeben. Die hieraus sowie aus der Molekulargewichtsabhängigkeit von s und D auf Grund der Kuhn'schen Theorie zu ziehenden Folgerungen für die Molekelgestalt sind eingehend in der Arbeit zusammen mit G. V. Schulz⁵¹⁾ sowie in seinem Referat behandelt.

Eine Proportionalität der spezifischen Viskosität bzw. des Quadrates des K -Wertes von Fikentscher mit dem Molekulargewicht ergab sich innerhalb eines Molekulargewichtsintervalles von 1:5 bei Polyvinylchlorid und Polyvinylpyrrolidon. Dagegen wurden große Abweichungen von dem viskosimetrisch berechneten Polymerisationsgrad bei Oppanol festgestellt, die auch von Flory⁵²⁾ gefunden wurden.

Die quantitative Bestimmung der Polymolekularität aus den Sedimentationskurven ist sehr kompliziert und bisher noch nicht gelungen. Die Bestimmung eines Parameters, der die Uneinheitlichkeit charakterisiert, ist unter Voraussetzung einer bestimmten Verteilungsfunktion möglich. Bei technischen Produkten versagt dieses Verfahren, da hierbei häufig eine Polymolekularität vorhanden ist, die sich nicht durch einfache Verteilungsfunktionen darstellen läßt. Derartige sehr breite unregelmäßige Verteilungskurven wurden für Oppanol und für Buna S 3 auf Grund der Sedimentationskurven nachgewiesen. In diesen Fällen ergaben sich auch erhebliche Differenzen gegenüber den osmotisch bestimmten Molekulargewichten, die auf Grund der Uneinheitlichkeit zu erwarten sind.

Aussprache: G. V. Schulz, Mainz: Grundsätzlich liefert jede experimentelle Methode einen eigenen Durchschnittswert für das Molekulargewicht. Methoden, bei welchen eine Trennung der Komponenten eintritt, können sogar, wie kürzlich Jullander für die Svedbergsche Methode nachwies, eine ganze Reihe von Durchschnittswerten liefern, die sich im Zahlenwert ganz beträchtlich unterscheiden. Um sich nicht in einem schließlich unübersehbaren Gestrüpp von Durchschnittswerten zu verlieren, ist es daher unbedingt notwendig, einen bestimmten als Norm herauszuheben, eindeutig zu definieren und mit einem nur für ihn gültigen Terminus zu versehen. Ich schlug hierfür das „mittlere Molekulargewicht“ ($M_{\text{vor}}^{53)}$, d. h. die Zahl, durch die eine gegebene Menge des Stoffes (in g) zu dividieren ist, um die in ihm enthaltene Anzahl Mole zu erhalten. Dieser Wert ist identisch mit dem Kraemerschen Zahlendurchschnitt (number average M_n). Er wird unmittelbar durch die osmotische Methode und die Endgruppenmethode (soweit anwendbar) bestimmt. Er ist unentbehrlich, wenn man genaue chemische, thermodynamische oder reaktionskinetische Untersuchungen macht. Zur vollständigen Charakterisierung eines polymolekularen Stoffes ist ferner die Angabe der in ihm vorliegenden Molekulargewichtsverteilung notwendig. Sie kann bisher mit einiger Sicherheit nur durch quantitative Fraktionierung⁵⁴⁾ bestimmt werden. Ein weiterer Weg wäre die Sedimentation in der UZ., der aber zur Zeit noch große Schwierigkeiten macht. — Für viele Zwecke genügt die Angabe der „Uneinheitlichkeit“ U . Auch diese muß eindeutig definiert werden, und zwar so, daß sie weder auf bestimmte Methoden, noch auf einen speziellen Funktionstypus

⁴⁵⁾ G. V. Schulz, Z. Naturforsch. 2a [1947], mehrere Arbeiten im Druck.

⁴⁶⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. 194, 1 [1944].

⁴⁷⁾ J. Hengstenberg u. G. V. Schulz, Makromol. Chem. 1 [1947] im Druck.

⁴⁸⁾ G. V. Schulz u. G. Harborth, unveröffentlichte Versuche.

⁴⁹⁾ G. V. Schulz, Z. Naturforsch. 29, 27 [1947].

⁵⁰⁾ J. Jullander, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 21, Nr. 8 [1945].

⁵¹⁾ J. Hengstenberg u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chemie 1947, im Druck.

⁵²⁾ P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 65, 372 [1943].

⁵³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32, 27 [1926].

⁵⁴⁾ G. V. Schulz, ebenda 47, 155 [1940].

der Verteilung beschränkt bleibt. Geeignet ist das Verhältnis des Gewichts-durchschnitts M_w zum mittleren Molekulargewicht ($U = M_w/M - 1$), das sich auf dem besonders schwierigen Cellulosegebiet bereits bewährt hat, wo es zur Entdeckung eines neuen Strukturelements führte⁵⁵). Um auf dem Gebiet der Molekulargewichtsbestimmungen festen Boden zu gewinnen, ist es erforderlich, sich auf theoretisch klar durchsichtige und allgemein anwendbare Normen zu einigen, und diese nicht von speziellen experimentellen Methoden abhängig zu machen. Die Bestimmungsmethoden müssen im Gegenteil so durchgearbeitet werden, daß sie den von der Theorie aufgestellten Anforderungen genügen. *Vortr.*: Die polymolekulare Uneinheitlichkeit kann am einfachsten bestimmt werden, wenn man den Gewichts-durchschnitt des Molekulargewichts mittels der Lichtstreuungsmethode und den Zahlendurchschnitt mittels der osmotischen Methode bestimmt. Aus dem Ausdruck $\frac{M_w}{M_n}$ kann, wie früher von Schulz⁵⁶) vorgeschlagen, auch der Parameter der Verteilungsfunktion berechnet werden. Die Berechnung von M_w aus der Lichtstreuung verdient den Vorzug gegenüber der Berechnung aus viskosimetrischen Daten, da die Lichtstreuungsmethode Absolutwerte des Molekulargewichts zu ermitteln gestattet.

F. WÜRSTLIN, Ludwigshafen: Dielektrische Messungen an Polyestern.

An den unverdünnten Polyestern wurde die anomale DK-Dispersion nach der Methode der Temperaturvariation bestimmt und jede dielektrisch gemessene Substanz durch die Temperatur charakterisiert, bei der das Maximum des dielektrischen Verlustfaktors auftritt. Diese elektrisch bestimmte Temperatur ist vergleichbar mit der nach Jenckel und Ueberreiter⁶⁷) mechanisch bestimmten Einfriertemperatur ET, die ein Maß ist für die Kettenbeweglichkeit der linearen hochmolekularen Substanz. Die elektrisch gemessene ET hat gegen die mechanisch gemessene ET umso höhere Werte, je höher die zur Messung verwendete konstante Frequenz ist. Die DK in Abhängigkeit von der Temperatur gibt außerhalb des DK-Dispersionsbereiches für die 2 isomeren Polyester der Adipinsäure und des 1,3-Butandiolis sowie der Adipinsäure und des 1,4-Butandiolis dieselben Werte. Im DK-Dispersionsbereich unterscheiden sich jedoch die beiden Polyester insofern, als der amorphe 1,3-Butandiolester einen S-förmig gekrümmten Abfall der DK nach tiefen Temperaturen zu liefert, während der kristalline 1,4-Butandiolester einen Abfall der DK in 2 Abschnitten ergibt. Der bei höheren Temperaturen gelegene sehr steile Abfall der DK entspricht der Festlegung eines großen Teiles der polaren Gruppen durch die Kristallisation. Der Restteil der nach der Kristallisation noch beweglichen polaren Gruppen kann nur durch Abkühlung über einen breiten Temperaturbereich eingefroren werden und zeigt dabei zusammen mit einer Maximalkurve des dielektrischen Verlustfaktors einen für die anomale DK-Dispersion üblichen Kurvenverlauf. Die Gegenüberstellung der beiden Polyester läßt erkennen, daß nach den dielektrischen Messungen in einem kristallinen Polyester amorphe neben kristallinen Bereichen angenommen werden müssen, wobei die anomale DK-Dispersion als Äußerung der amorphen Bereiche aufgefaßt wird. Trägt man für kristalline Polyester aus normalen aliphatischen Diolen und Dicarbonsäuren die Schmelzpunkte S. P. und die elektrisch gemessenen Einfriertemperaturen in Abhängigkeit vom Estergehalt auf, so findet man einen SP-Verlauf, der als Überlagerung zweier Kurven zu erklären ist. Von hohem Estergehalt her fallen die SP-Werte mit fallendem Estergehalt sehr steil ab bis zu einem Minimalwert, um dann langsam wieder anzusteigen und einem Endwert entgegenzugehen, der dem hochmolekularen Paraffin entspricht. Der erste abfallende Teil entspricht der nebenvalenten Assoziation (siehe Vortrag F. H. Müller: „Hochpolymere Assoziation“), bei der die Kristallisation durch die zwischenmolekularen Bindungen der Estergruppen zustande kommt, der zweite Teil der Dispersionsassoziation, bei der die Paraffinreste die Kristallisation verursachen. Die elektrisch gemessene ET fällt ebenfalls steil mit dem Auseinanderrücken der Estergruppen ab, erreicht dann aber einen Endwert. Die Kettenbeweglichkeit nimmt also mit fallendem Estergehalt zu, bis zu einem Endwert, welcher der Kettenbeweglichkeit einer reinen Paraffinkette in ihren amorphen Bereichen entspricht. Der Einfluß der Estergruppen auf Schmelzpunkt und Kettenbeweglichkeit ist gering, er verschwindet schon bei noch verhältnismäßig hoher Dipolkonzentration. In den analog gebauten Polyamiden ist dagegen der Einfluß bei sehr viel geringerer Dipolkonzentration noch vorhanden, da hier höheres Dipolmoment und Wasserstoff-Brücke zusammenwirken.

Aussprache: Jenckel, Aachen: Läßt sich eine Einfriertemperatur dem amorphen Anteils im kristallisierten Polyester als Knick auf der Volumenskurve nachweisen? *Vortr.*: Kristalline hochmolekulare Substanzen zeigen nach neueren amerikanischen Untersuchungen Einfriertemperaturen. Jenckel-Aachen: Bei der Bestimmung der Verlustwinkelkurven einiger Hochmolekularer ergab sich, daß diese nicht durch eine diskrete Relaxationszeit, sondern nur durch eine verschmierte Relaxationszeit dargestellt werden können, ohne daß die Messungen im einzelnen ausgewertet wurden. Sind die Messungen in diesen Richtungen ausgewertet? *Vortr.*: Die geringen Halbwertsbreiten der DV-Maximalkurven könnten leicht dazu verführen, nur eine Relaxa-

tionszeit anzunehmen. Daß dies aber nicht richtig ist und man ein breites Band von Relaxationszeiten annehmen muß, ist aus jeder Messung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Frequenz zu entnehmen, wo die Halbwertsbreite der DV-Maximalkurve mehrere Größenordnungen der Frequenz beträgt. Fricke, Neckarhausen: Handelt es sich bei den untersuchten Systemen um Kristallisationen zu echten dreidimensionalen Kristallen? Zu einem Abfallen der DK genügt, wie früher z. B. für Gelatinelösungen gezeigt werden konnte, sogar schon ein Übergang in den thixotropen Zustand⁵⁸). *Vortr.*: Die zahlreichen röntgenographischen Untersuchungen von Brill und amerikanischer Seite bestätigen eine dreidimensionale Ordnung.

Vorsitzender: Prof. G. V. Schulz

K. WOLF, Heidelberg: Die strukturellen Ursachen der Gummielastizität (nach Versuchen an Polyestern).

Vulkanisierter Kautschuk wird als Werkstoff durch seine große reversibel-elastische Deformierbarkeit (= Gummielastizität) und seine Verfestigung beim Dehnen charakterisiert. Die Ursache der Gummielastizität beruht sicher nicht ausschließlich auf Fadenmolekeleigenschaften. Folgende Eigenschaften sind zur Charakterisierung der Unterschiede verschiedenartiger gummielastischer Stoffe wesentlich: a) Größe der Dehnung bzw. des Elastizitätsmoduls, b) Existenz eines „Endpunktes der Dehnung“, c) Größe der Verfestigung am Endpunkt der Dehnung, d) Vollständigkeit der Rückfederung, e) Geschwindigkeit der Rückfederung.

W. Kuhn erweiterte die bekannte kinetische Theorie und die Maxwell'sche Theorie über Zusammenhang von Elastizitätsmodul, Relaxationszeit und Viskosität und fordert für den gummielastischen Zustand 2 molekulare Zusammenhaltsmechanismen mit extrem verschiedenen Relaxationszeiten. Die Kuhn'schen Begriffe lassen eine anschauliche strukturelle Deutung wünschenswert erscheinen. Ueberreiter⁵⁹) definiert Gummi als Flüssigkeit mit fixierter Struktur. Die Netzvorstellung der Gummistruktur wurde u. a. von Kuhn u. Grün u. von F. H. Müller entwickelt. Versuche ergaben folgendes:

I. Die Veresterung bifunktioneller aliphatischer gesättigter Säuren und Alkohole gibt paraffinartige Produkte mit Kettenstruktur und wachs- bis ölartigem Aggregatzustand. Die speziellen Eigenschaften hängen vom Molekulargewicht ($MG \approx 500$: Öl; $MG \approx 2000$: Wachs) und von der Konstitution der Kette ab: Größere Dichte der Estergruppen gibt härtere, eine ungerade Zahl der kettenständigen Atome zwischen den Estergruppen weichere Produkte, Sauerstoff und Schwefel in der Kette mehr nach dem flüssigen Zustand tendierende Produkte, ebenso Seitengruppen wie Methyl- oder Phenylgruppe. Phenylgruppen in größerer Dichte ergeben Neigung zum harzartigen Zustand.

II. Polyester aus bifunktionellen und multifunktionellen Säuren und Alkoholen sind solange mehr oder weniger zähe Flüssigkeiten (in Grenzfällen auch schmelzbare wachs- bis harzartige Körper), als nur 2 reaktive Gruppen der multifunktionellen Komponente reagiert haben. Bei vollständiger Veresterung sämtlicher reaktiven Gruppen tritt räumliche Vernetzung zu Riesenmolekeln ein. Die vorher flüssigen Produkte sind dann gummiartig. Die Eigenschaften zeigen hierbei bezüglich Weichheit oder Härte die gleiche Konstitutionsabhängigkeit wie bei den paraffinartigen Produkten unter I. Alle Materialien weisen im gummielastischen Temperaturbereich 100%ige elastische Rückfederung auf. Weichere Produkte haben raschere, härtere Produkte trägere Rückfederung. Die Reißfestigkeit ist sehr gering.

III. Aliphatische, bifunktionelle Säuren und Alkohole mit mindestens einer ungesättigten Komponente ergeben Ester wie unter I beschrieben, die Molekulargewichts- und Konstitutionsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften ist die gleiche. Die Produkte sind aber polymerisierbar und vulkanisierbar; hierdurch tritt wiederum Vernetzung auf. Aus ölartigen Stoffen entstehen gummiartige Körper, aus wachsartigen Stoffen entstehen „hornartige“ Körper. Ein solches Horn „schmilzt“ bei höherer Temperatur zu einem Gummi. Die Gummis zeigen eine ähnliche Strukturabhängigkeit wie die unter II beschriebenen. Analog aufgebaute Polyamide sind ähnliche hornartige Körper.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß alle bei Normaltemperatur gummiartigen Produkte in der Grundkette (Grundkette = Molekel des unvernetzten Esters) etwa 3—6 Vernetzungsstellen besitzen. Benachbarte Grundketten sind daher meist nur an einer Vernetzungsstelle miteinander verknüpft; solche Gebilde stellen sehr lockere Netze dar, die durch Entknäuelung und durch „Aufkantung“ zu großen Dehnungen fähig sind. Die gleiche Rechnung an vulkanisiertem Kautschuk führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß auch hier ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Das lose Netz mit festen Vernetzungsstellen aber weitgehend beweglichen „Teilketten“ (= Kettenteil zwischen benachbarten Vernetzungsstellen) erklärt das gummielastische Verhalten in beiden Fällen in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie und den Kuhn'schen Vorstellungen. Der Unterschied zwischen Polyester und vulkanisiertem Kautschuk liegt in der großordnungsmäßigen Verschiedenheit der die Dehnbarkeit bedingenden Länge der Teilketten. Kurze Teilketten lassen vor dem Reißen keine Verfestigung zustande kommen, lange Teilketten führen zu guter Orientierung und Verfestigung.

Eine Rückanwendung dieser Gesichtspunkte auf Polyester ergab folgendes:

Verdünnung der Vernetzungsstellen bei gleichzeitiger Erhöhung des Molekulargewichts bringt im gummiartigen Temperaturbereich Verbesserung der Orientierbarkeit, die Neigung zur Kristallisation (= Auftreten des wachsartigen Zustandes) bleibt bei höheren Molekulargewichten jedoch erhalten. Zur Verhinderung der Kristallisation bzw. zur Erniedrigung des kautschukartigen Temperaturbereiches führt die Einführung von einzelnen stark raumbeanspruchenden Gruppen, beispielsweise seitständigen Gruppen („Spreizen“)

⁵⁵) G. V. Schulz u. E. Husemann, ebenda 52, 23 [1942]; Z. Naturforsch. 1, 268 [1946].

⁵⁶) G. V. Schulz, J. makromol. Chem. 1, 131 [1943].

⁵⁷) Vgl. diese Ztschr. 59, 93 [1947].

⁵⁸) R. Fricke u. L. Havestadt, Z. anorg. u. allg. Chem. 196, 120 [1931].

⁵⁹) vgl. auch diese Ztschr. 59, 93 [1947].

z. B. Methylgruppe bei Methylhexandiol oder Benzolring bei Tetrahydrophthalensäure. Der Einfrier- bzw. Auftauprozess ist zeitabhängig (Hysteresis).

Das Bild des gummielastischen Körpers als loses Netz mit beweglichen Teilketten, deren Enden fixiert sind, läßt sich auch auf Systeme, die aus sehr langen Fadenmolekülen aufgebaut sind, verallgemeinern. Die Fixierung, durch Nebenvaleanzkräfte oder sterische Behinderung verursacht, tritt hierbei häufig erst bei größeren Deformationen in Erscheinung. Es gibt eine Anzahl Produkte, die nur in gequollenem Zustand gummielastische Eigenschaften besitzen, bei denen also die Fixierung erhalten bleibt, während die Quellung eine größere Beweglichkeit der Teilketten bewirkt. Dieser „Weichmachereffekt“ hat neben den Strukturfragen bei natürlichem und synthetischem Kautschuk vermutlich größere Bedeutung als allgemein angenommen wird. Das Gegenstück hierzu ist die gegenseitige Bindung der Teilketten durch zwischengelegte „aktive“ Füllstoffe.

Die oben aufgeführten 5 Eigenschaftsunterschiede haben nach dem vorhergehenden folgende Ursachen:

a) Die große Dehnung hängt im wesentlichen von der Länge der Teilketten ab; b) Die Existenz eines „Endpunktes“ der Dehnung ist durch Vorhandensein und Festigkeit der Fixierung gegeben; c) Die Größe der Verfestigung wird wesentlich durch die Länge und Konstitution der Teilketten beeinflusst; d) Die Vollständigkeit der Rückfederung ist mit der Festigkeit der Fixierung verknüpft; e) Die Geschwindigkeit der Rückfederung ist durch die Beweglichkeit der Teilketten gegeben, die ihrerseits von der Behinderung innerhalb der Teilketten und der einzelnen Teilketten gegeneinander abhängt.

Man kann hieraus den rein gummielastischen Körper definieren als einen Körper mit „frei“ beweglichen Teilketten, deren Enden im Gesamtsystem fest fixiert sind; den träge elastischen Körper mit in ihrer Beweglichkeit behinderten, aber fest fixierten Teilketten; den unvollständig trägheitslos elastischen Körper mit „frei“ beweglichen aber unvollständig fixierten Teilketten; den unvollständig träge elastischen Körper mit in ihrer Beweglichkeit behinderten aber unvollständig fixierten Teilketten und den nicht gummielastischen hochmolekularen Körper mit längs der ganzen Ketten oder Kettenteile wirkenden Zusammenhaltskräften.

H. HOPFF u. R. KERN, Ludwigshafen: Über die Emulsionspolymerisation des Äthylens.

Die Polymerisation des Äthylens zu schmierölähnlichen, niedermolekularen Produkten durch Aluminiumchlorid ist schon lange bekannt, doch ist es erst vor einigen Jahren den Imperial Chemical Industries gelungen, durch Erhitzen von Äthylen auf 180–210° bei Drucken über 1000 at feste Polymerisate zu erhalten. Sie haben den Charakter eines elastischen Paraffins und sind wegen ihrer ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften während des Krieges in großem Umfang als Isoliermaterial für Radio-Perlanlagen im Flugzeugbau angewandt worden. Das englische Produkt kam unter dem Namen „Polythene“ und das entsprechende Produkt in Deutschland unter dem Namen „Lupolen H“ in den Handel. Das Molekulargewicht schwankt je nach den Reaktionsbedingungen zwischen 8000 bis 30000. Die Anregung des Äthylens zur Hochdruckpolymerisation erfolgt durch geringe Mengen von Sauerstoff, der im Polymerisat in Form von Hydroxyl-Gruppen enthalten ist, die sich nach Zerewitinoff leicht nachweisen lassen. Die aus dem Sauerstoffgehalt errechneten Molekulargewichte stimmen mit den von Staudinger und Berndt auf osmometrischem und viskosimetrischem Wege erhaltenen Werten überein.

Nach den Versuchen von Hopff, Goebel und Kern läßt sich Äthylen unter geeigneten Bedingungen auch in organischen Lösungsmitteln und in wässriger Emulsion polymerisieren, wobei die Polymerisation schon bei mäßigen Drucken (40–200 at) durchgeführt werden kann. Die Lösungspolymerisation erfolgt in Gegenwart von größeren Mengen Benzoylperoxyd in Methanol bei 110–120°. Dabei scheidet sich das Polymerisat als unlösliche Schicht ab. Es enthält als Endgruppen Benzoyl-Reste, die sich durch nachträgliche Verseifung nachweisen lassen. Das Lösungspolymerisat hat die Eigenschaften eines Hartwachses vom Typ des Karnaubawachses und ist in Kohlenwasserstoffen leicht löslich. Sein Molekulargewicht wurde von Staudinger und Berndt auf osmometrischem und viskosimetrischem Wege zu 2000 bis 3000 bestimmt.

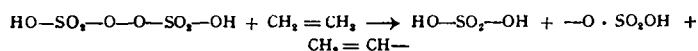
Die Emulsionspolymerisation des Äthylens verlangt für die Startreaktion ein stark alkalisches Medium. Kaliumhydroxyd gibt dabei einen höheren Umsatz an Polymerisat als Natriumhydroxyd. Als Polymerisationskatalysator wurde Kaliumpersulfat benutzt. Das durch Koagulation der Emulsion erhaltene Polymerisat zeigte selbst nach elfmaligem Umfällen einen geringen Schwefel-, Sauerstoff- und Aschegehalt. Die Schwefelbilanz des eingesetzten und im Polymerisat enthaltenen Schwefels ergibt, daß ca. 70% des Kaliumpersulfats in das Polymerisat eingebaut sind.

Das Emulsionspolymerisat macht einen uneinheitlichen Eindruck. Es ist weicher als das Block- und Lösungspolymerisat. Seine Lösungen und Schmelzen sind trüb und die damit hergestellten Filme sind stark hydrophil, so daß sie sich schon durch Benetzen mit Wasser leicht reemulgieren lassen. Da das Polymerisat in der Hauptsache ein Gemisch von Schwefelsäureestern von Fettalkoholen von niedrigem bis hohem Molekulargewicht darstellt, ist diese Eigenschaft leicht erklärlich. Die Schwefelsäureester-Gruppen lassen sich durch Kochen der Emulsion mit verdünnter Salzsäure restlos abspalten. Das verseifte Polymerisat ist ein weiches Wachs von gelblicher Farbe. Es stellt ein Gemisch

von höheren Fettalkoholen dar, wie sich nach der Methode von Zerewitinoff nachweisen läßt.

Durch Fällen der Emulsion mit Methanol lassen sich die niedrigeren und mittleren Fettalkoholschwefelsäureester aus den Fällungslaugen isolieren. Durch Verseifen mit Salzsäure erhält man daraus ein Alkoholgemisch, aus dem durch fraktionierte Destillation in reiner Form n-Hexylalkohol und n-Oktylalkohol isoliert wurden. Aus den höhersiedenden Fraktionen konnten durch Umkristallisation reines Eikosanol $C_{20}H_{41}OH$ und der Alkohol $C_{22}H_{43}OH$ isoliert werden. In den höheren Fraktionen wurden auch ungesättigte Alkohole nachgewiesen und ein Produkt isoliert, das vermutlich mit Decenol $C_{10}H_{20}O$ identisch ist.

Während der Polymerisation schlägt das stark alkalische pH nach der sauren Seite um. Dies ist vermutlich auf die bei der Startreaktion eintretende Umsetzung zwischen Äthylen und dem Persulfat



gemäß der Formulierung von W. Kern und Kämmerer zurückzuführen. Daneben ist für die Schwefelsäurebildung auch die Umsetzung des Kaliumpersulfats mit Wasser zu Kaliumsulfat und H_2SO_4 in Betracht zu ziehen.

Unter den Polymerisationsbedingungen tritt anscheinend eine teilweise Verseifung der gebildeten Fettalkoholschwefelsäureester ein, denn bereits aus der unverseiften Emulsion lassen sich freie Fettalkohole extrahieren. Neben den Alkoholsulfonaten wurden geringe Mengen von schwefelhaltigen Verbindungen nachgewiesen, die sich durch Salzsäure nicht verseifen lassen und daher Sulfosäuren darstellen müssen. Ihre Menge beträgt nur etwa 1% der gebildeten Schwefelsäureester. Außerdem konnte in geringer Menge die Anwesenheit von Glykolen bzw. Glykolschwefelsäureestern nachgewiesen werden. Ihre Entstehung läßt sich durch Kettenkoppelung zweier Schwefelsäureester-Gruppen enthaltender Radikale erklären.

Da im Laufe der Emulsionspolymerisation die stark emulgierenden Fettalkoholsulfonate gebildet werden, läßt sich die Emulsionspolymerisation des Äthylens ohne jeden Zusatz eines Emulgators leicht kontinuierlich durchführen.

In neutralem oder saurem Medium geben weder Persulfate noch Perphosphate eine Polymerisation, doch ist durch ein Gemisch dieser beiden Beschleuniger eine sehr stürmische Polymerisation beobachtet worden, die sogar in saurem Medium abläuft. Da in allen bisher untersuchten technischen Emulsionspolymerisaten geringe Mengen Schwefel und Sauerstoff nachzuweisen sind, so ist anzunehmen, daß auch in diesen Fällen die Endprodukte Schwefelsäureester-Gruppen enthalten. Dadurch wird eine Reihe der bei der Verarbeitung derartiger Polymerisate in der Praxis auftretenden Schwierigkeiten erklärt.

Aussprache: Meerwein, Marburg: Wie verhält es sich mit den Endgruppen? Es ist gradkettiges Polyäthylen, aus Diazomethan dargestellt, (Fp. ~ 350°), bekannt, das bei höherem Erhitzen ohne Gasentwicklung in Paraffin vom Fp. ~ 130° übergeht. Das Molekulargewicht liegt etwa zwischen 3000–3500. Es ist aus Menthon umkristallisierbar. Dieses Polyäthylen kann nicht Sauerstoff als Endgruppe enthalten. Wie wurde der geringe Sauerstoffgehalt bestimmt? Vortr.: Die Bestimmung des Sauerstoffs wurde nach Zerewitinoff oder der Methode nach Zimmermann-Schuknecht durchgeführt. Dabei wird die Substanz bei 1000° in Stickstoff verbrannt und das gebildete CO nach Oxydation mit Jodpentoxyd als CO_2 zur Wägung gebracht. Der hohe Fp. des oben erwähnten geradkettigen Polyäthylens deutet übrigens auf Vernetzungen hin. Meerwein: Vielleicht durch Spuren von Fremdstoffen. Es handelt sich nicht um einen scharfen Schmelzpunkt. Vortr.: Normale Polyäthylene haben auch nur einen „Erweichungspunkt“. Vielleicht liegt eine Vernetzung durch Stickstoffbrücken vor. Meerwein: Mit den normalen Mitteln war kein Stickstoff nachzuweisen. Vortr.: Erfahrungsmäßig würden schon 0,01% genügen können. Jacobi Schkopau: Ist reines Polyäthylen bisher überhaupt noch nicht erhalten worden? Vortr.: Nein, alle Polyäthylene enthalten fremde Endgruppen. G. V. Schulz, Mainz: Zweifellos sind die meisten Polymerisationsvorgänge Reaktionen, die unter dem Einfluß von Peroxyden oder anderen wirksamen Stoffen zustandekommen, doch bildet das Styrol hiervon eine Ausnahme. Dieses polymerisiert in reinem Zustand unter völligem Sauerstoffausschluß mit ausgezeichnet reproduzierbarer Geschwindigkeit, was nicht denkbar wäre, wenn Sauerstoffspuren die Reaktion verursachten. Auch ergeben sich hierbei übersichtliche reaktionskinetische Verhältnisse⁴⁰), was bei einer Reaktion, die durch spurenweise vorhandene Verunreinigungen ausgelöst oder auch nur merklich beeinflusst wird, ganz ausgeschlossen ist. Die leichte Anregbarkeit des Styrols dürfte auf der Kombination der Vinyl-Gruppe mit dem aromatischen System beruhen. Vortr.: Der völlige Ausschluß von Sauerstoff ist sehr schwierig durchzuführen. Auch hochgereinigter Stickstoff enthält immer noch Spuren Sauerstoff, die eine Polymerisation auslösen können.

⁴⁰) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 36, 184 [1937]; G. V. Schulz, A. Dinglinger u. E. Husemann, ebenda 45, 105 (1939); H. Süß u. Mitarb., Z. physik. Chem. (A) 179, 361 [1937]; 181, 81 [1937].

H. HERRLE, Ludwigshafen/Rh.: Zur Kinetik der Emulsions-Polymerisation (H. Fikentscher, K. Herrle).

Bei der Emulsionspolymerisation verläuft die Polymerisation in der wässrigen Phase, das heißt es polymerisiert nur der jeweils in Wasser bzw. in der wässrigen Emulgiermittellösung gelöste Anteil des Monomeren⁶¹). Die Konzentration des Monomeren in Wasser ist abhängig von dessen Partialdruck und folgt dem Henry-Dalton-Gesetz, wie wir am Beispiel des Vinylchlorids für verschiedene Temperaturbereiche festgestellt haben. Wegen des geringen Prozentsatzes des in Wasser gelösten Anteils des Monomeren ist der Verlauf der Dampfdruckkurve während der Polymerisation entscheidend bedingt durch die Löslichkeit des Monomeren in seinem Polymeren. Die beschränkte gegenseitige Verträglichkeit des Polymeren mit dem Monomeren hat zur Folge, daß der Dampfdruck im Anfang der Polymerisation über einen weiten Bereich des Umsatzes konstant bleibt. Der Druckabfall beginnt beim Styrol bei ca. 50% Umsatz, beim Vinylchlorid erst bei ca. 75% Umsatz entsprechend der geringeren Verträglichkeit von dessen Polymerisat mit dem Monomeren.

Bei den untersuchten Vinylverbindungen, Vinylchlorid und Styrol, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit (P. G.) und dem Molekulargewicht (gemessen in k-Werten) einerseits und dem Dampfdruck der Monomeren andererseits.

Im diskontinuierlichen Versuch ergab sich für beide Monomere folgende Beziehung:

$$P.G. = P.G._s \left(\frac{p}{p_s} \right)^{2,7}$$

P. G. = Polymerisationsgeschwindigkeit
P. G. _s = Polymerisationsgeschwindigkeit beim Sättigungsdruck
p = Dampfdruck des Monomeren
p_s = Sättigungsdruck des Monomeren

d. h.: die P. G. ist direkt proportional etwa der 3ten Potenz der Sättigungsdruckes der wässrigen Lösung mit der Monomeren $\left(\frac{p}{p_s} \right)$, also auch direkt proportional etwa der 3ten Potenz der Konzentration der Monomeren im Wasser. Auch das Mol. Gewicht (k-Wert) des sich bildenden Polymerisats ist im Bereich des konstanten Druckgebietes konstant und fällt ebenfalls mit fallendem Druck.

Diese Ergebnisse wurden bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation in einem Kessel bei vollständiger Durchmischung und bei der Polymerisation unter konstanten Drücken bestätigt gefunden. Im 2. Fall wurde der Druck während des Versuches durch ständiges Nachgeben von Vinylchlorid aufrechterhalten. Dadurch ist es bei der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation und bei der Polymerisation unter konstantem Druck technisch möglich, einheitliche Polymerisationsstufen von gewünschtem Molekulargewicht zu erzielen.

Die Ergebnisse von Polymerisationsversuchen in Block und in Lösung lassen es zweckmäßig erscheinen, auch in diesen Fällen die P. G. und das Mol. Gew. als Funktion des Sättigungsdruckes $\left(\frac{p}{p_s} \right)$, und nicht als Funktion der absoluten Konzentration zu beschreiben.

Man kommt auf diesem Wege für alle drei Polymerisationsmethoden trotz des riesigen Unterschiedes der Konzentrationen der Monomeren jeweils in der Polymerisationsphase (Monomer 100%, organische Lösung, wässrige Lösung) zu einer einheitlichen Betrachtungsweise mit übereinstimmenden Ergebnissen.

Aussprache: G. V. Schulz, Mainz: Bei der Bestimmung der Reaktionsordnung, also der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration, scheint es mir nicht ganz sicher zu sein, ob der Dampfdruck ein Maß für die Konzentration in der Lösung ist. Das wäre nur dann der Fall, wenn Gleichgewicht zwischen Dampf- und Lösungsphase herrschte. Da aber das Monomere sich auch in dem entstehenden Polymeren löst, und dieses mit außerordentlich großer Oberflächenentwicklung auftritt, ist es leicht möglich, daß ersteres durch Polymerisation und Quellung im Polymeren rascher aus der Lösung verschwindet, als es aus der Dampfphase nachdiffundieren kann. Die Konzentration wäre dann zu niedrig und die Reaktionsordnung würde höher erscheinen als sie es tatsächlich ist. Jacobi, Marburg: Die Erscheinung, daß in sehr verdünnten, ca. 3–4%igen wässrigen Lösungen höhere Polymerisationsgrade zu erhalten sind, als in vielfach konzentrierten, ca. 20–30%igen organischen Lösungen, dürfte durch die Solvation des wachsenden Polymerisatkeimes zu erklären sein. Die Molekeln organischer Lösungsmittel blockieren offenbar die Wachstumsstellen der im Wachsen befindlichen Keime. Eine Bestätigung hierfür bieten die typischen Wirkungen von Emulgatoren. Z. B. wird die Polymerisation von Vinylchlorid durch Dibutyl-Naphtalinsulfonat stark gehemmt, während der gleiche Emulgator für die Styrol-Polymerisation geeignet ist. Die adsorptive Bindung an das polymerisierende Substrat wurde von uns nachgewiesen.

⁶¹) Diese Ztschr. 51, 433 [1938].

⁶²) G. Wittig, Naturwiss. 30, 696 [1942].

⁶³) G. Wittig u. W. Happe, Liebigs Ann. Chem. 557, 205 [1947].

⁶⁴) Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 100 [1939].

⁶⁵) Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 46, 799 [1927].

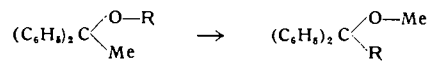
⁶⁶) P. Schörlin, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2508 [1926]; 60, 2373 [1927].

⁶⁷) Liebigs Ann. Chem. 544, 30 [1940].

G. WITTIG, Tübingen: Über den Einfluß der metallorganischen Bindung auf die Isomerisierbarkeit metallierter Äther.

Nach Meerwein wird die Isomerisationsgeschwindigkeit veresterter Alkohole symbar mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und außerdem durch komplexbildende Verbindungen, also gleichlaufend mit der Polarisation der Haftbindung der Estergruppe am Kohlenstoff, beschleunigt.

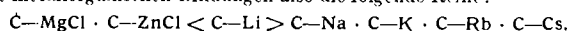
Dieser Umlagerung kationisierter Molekelrümpfe⁶²) (nach dem Schema: $R_3C-X \rightarrow R_3C^+ + X^-$) ist die Isomerisierbarkeit anionisierter Molekelreste (nach dem Schema: $R_3C-Me \rightarrow R_3C^-(\cdot) + Me^+$) gegenüber zu stellen. Auch gewisse Äther können bei ihrer Metallierung Atomverschiebungen erleiden, wobei nach der negativen Aufladung des Kohlenstoffs der bewegliche Kohlenwasserstoffrest R seinen Platz gegen das positive Metallion tauscht:



Vergleichende Untersuchungen speziell der metallierten Benzhydryl-phenyläther

(R = C₆H₅)

in einer Lösung von Tetrahydrofuran ergaben, daß die Isomerisation zum Triphenylcarbinolat entscheidend vom Metallsubstituenten, also von der Polarisation der metallorganischen Bindung abhängt. Ordnet man die Reihe der untersuchten metallierten Benzhydryl-phenyläther nach dem elektropositiven (elektronenabstoßenden) Charakter der Metallsubstituenten, so kommt man zu der Feststellung, daß die zugehörigen Isomerisationsgeschwindigkeiten einem Maximum bei der lithiumorganischen Verbindung zustreben; hinsichtlich ihrer innermolekularen Reaktionsfähigkeit bilden die metallorganischen Bindungen also die folgende Reihe:



Alle Einflüsse, die die C-Li-Bindung stärker polarisieren müssen – also Ersatz des Benzhydryl-Restes durch den elektronegativeren Fluorenyl-rest, Ersatz des Lithium-Substituenten durch die stärker elektropositiven Substituenten der anderen Alkalimetalle und schließlich Ersatz des als Lösungsmittel fungierenden Tetrahydrofurans durch das Pyridin mit höherer Dielektrizitätskonstanten – führen zu einer Verminderung der Umlagerungsgeschwindigkeit.

Dieses unterschiedliche Verhalten kationisierter und anionisierter Molekelrümpfe wird abschließend theoretisch gedeutet⁶³).

Aussprache: Eistert, Speyer: Die Umlagerung einer Gruppe R vom Sauerstoff an das unmittelbar benachbarte Kohlenstoffatom ist für eine Kationotropie ungewöhnlich, doch könnten die besonderen Polaritätsverhältnisse im vorliegenden Falle tatsächlich eine Wanderung von R⁺ begründen.

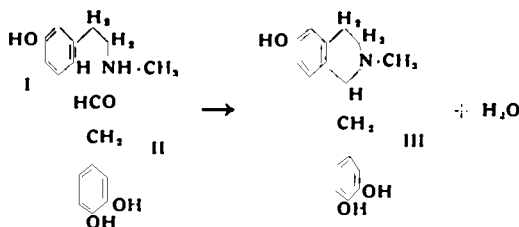
Im allgemeinen erfolgen Kationotropieen so, daß R⁺ an das nächste oder das vierte C-Atom wandert (vgl. die Claisenschen Umlagerungen der Phenoläther zu o- bzw. p-Allylphenolen, die allerdings keine Mitwirkung von Alkali erfordern). Mumm⁶⁴) hat gezeigt, daß man solche Umlagerungen auch krypto-radikalisch deuten kann. Die Umlagerung des o-Kresol-trityläthers in 1,1,1-Triphenyl-2-(o-oxyphenyl)-äthan, wobei also die Trityl-Gruppe in die Seitenkette, d. h. an das „dritte“ C-Atom wandert, läßt sich sogar nur mit dem krypto-radikalischen Chemismus verstehen⁶⁵). Daß krypto-radikalische Reaktionen auch an ionischen Systemen möglich sind, zeigt, daß Natrium-o-Kresolat durch Tritylchlorid in der Seitenkette, also auch wieder am „dritten“ C-Atom, substituiert wird⁶⁶), während der aus den Polaritätsverhältnissen abgeleitete Ionen-Chemismus Substitution in ortho oder para verlangen würde. Krypto-ionischer und krypto-radikalischer Chemismus sind also offensichtlich keine Alternativen, sondern Grenz-Chemismen, deren jeweiliges „Gewicht“ von den besonderen konstitutionellen Verhältnissen abhängt. Bei der vom Vortr. untersuchten Wanderung der Gruppe R vom Sauerstoff an das unmittelbar benachbarte C-Atom bleibt die Gruppe R innerhalb der Elektronenwolke der Molekel, so daß die Frage, ob es sich mehr um einen ionischen oder mehr um einen radikalischen Chemismus handelt, nicht zu entscheiden sein dürfte. Wittig: Gegen den krypto-radikalischen Chemismus der Umlagerung ist einzuwenden, daß die Isomerisation der Äther erst dann möglich wird, wenn ausgesprochen elektropositive Metallsubstituenten in die Molekel eingeführt werden, die notwendig den zu bindenden Kohlenstoff negativ aufladen. Die Gesamtheit der hier nicht näher anzuführenden Versuchsergebnisse fordert die Kationotropie. Auch die von Eistert angeführte Bildung des 1.1.1-Triphenyl-2-(o-oxyphenyl)-äthans aus o-Kresol-trityläther mittels Zinkchlorid⁶⁵) und aus Natrium-o-kresolat durch Tritylchlorid⁶⁶) läßt sich zwanglos mit der Anionisierung der orthoständigen Methyl-Gruppe erklären. Die Umlagerung von Claisen und Mumm⁶⁴) oder allgemeiner Isomerisationen, bei denen thermische oder photochemische Effekte mitwirken, können dagegen mit der Bildung von wandernden Radikalen gedeutet werden.

C. SCHÖPF, Darmstadt: Neue Synthesen unter physiologischen Bedingungen.

Der Vortrag berichtet über vier neue Synthesen unter physiologischen Bedingungen.

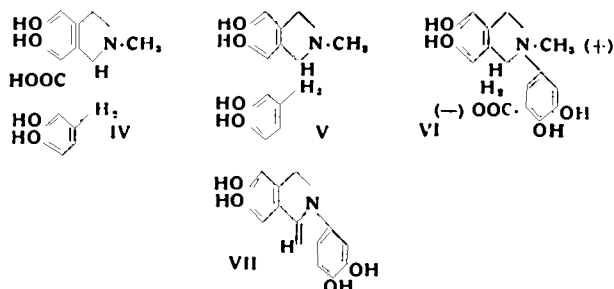
1. Der früher dargestellte, in wässriger Lösung auch schon im physiologischen pH-Bereich leicht zersetzliche 3,4-Dioxyphenylacetaldehyd (II)⁶⁷) setzt sich nach Versuchen von G. Seitz bei pH 4,2 rascher mit dem Amin I

zum Tetrahydroisochinolin III um, als er Selbstersetzung erleidet.



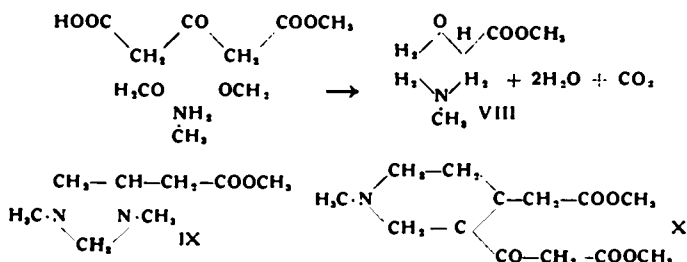
Danach erscheint für die Alkaloide vom Typus des Laudanosins die Annahme möglich, daß die Zelle diese Alkaloide zunächst mit freien Hydroxyl-Gruppen aufbaut, die dann erst sekundär zu den Methoxyl-Gruppen der natürlichen Alkaloide methyliert werden.

2. Die Verbindung IV, die das Kohlenstoffgerüst des Narcotins enthält, wurde von A. Piirma unter physiologischen Bedingungen dehydriert, um zu prüfen, ob hierbei vielleicht unter Decarboxylierung ein Übergang in das Gerüst des Corytuberins (V), eines sich vom Phenanthren ableitenden Alkaloids stattfindet. Das ist jedoch nicht der Fall. Es entsteht vielmehr in sehr guter Ausbeute die Verbindung VI, deren Konstitution durch die über verschiedene Zwischenstufen erfolgte Überführung in die schön kristallisierte Tetraacetylverbindung der Formel VII bewiesen wurde, die ihrerseits früher von R. Robinson u. S. Sugawara⁶⁸) dargestellt und in ihrer Konstitution aufgeklärt worden war. Danach verläuft die Dehydrierung von IV in ihrem Endeffekt und Mechanismus ganz analog der früher untersuchten Dehydrierung des Laudanosolins^{68,69}), bei der gleichfalls kein Phenanthrenderivat erhalten wird.



Für die Frage der Biogenese der vom Phenanthren sich ableitenden Alkaloide läßt sich daraus nur der Schluß ziehen, daß diese offenbar nicht auf dem Wege einer einfachen Dehydrierung von IV oder analogen Benzylisochinolinverbindungen zustande kommen. Möglich erscheint aber immer noch eine spezifische, enzymatische Dehydrierung eines Benzylisochinolin-derivats.

3. Der Versuch, analog der Synthese des Tropinoncarbonsäure-methylesters unter physiologischen Bedingungen⁷⁰) aus Acetondicarbonsäuremonomethylester, 2 Mol. Formaldehyd und Methylamin die Verbindung VIII zu synthetisieren, die durch Reduktion und Wasserabspaltung Arecolin liefern müßte, führte nicht zu VIII.



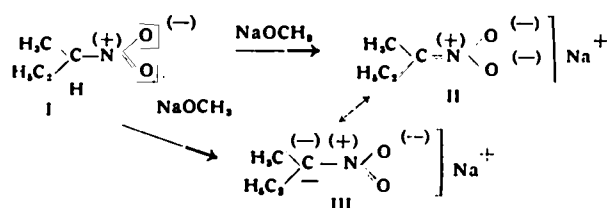
Es wurde vielmehr in Versuchen von R. Duntze, E. Schoeller u. H. Späthe eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2N_2$ erhalten, bei deren Bildung 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Methylamin mit 1 Mol. Acetondicarbonsäuremonomethylester reagiert haben. Die Konstitutionsermittlung der Base ergab, daß sie die Formel IX besitzt. Bei ihrer Bildung ist die β -Ketosäure-Gruppierung unter physiologischen Bedingungen in einer neuartigen Reaktion, deren allgemeine Gültigkeit noch zu prüfen ist, unter Kohlendioxydabspaltung in einen hydrierten Imidazolring übergegangen. Neben der Base IX, die sich eigenartigerweise nur bei Anwendung eines Formaldehyd-Überschusses bildet, und außer höhermolekularen Kondensationsprodukten wurde noch eine kristallisierte Base erhalten, deren Konstitution wahrscheinlich durch X wiederzugeben ist.

4. Über die bereits auf der Göttinger Tagung mitgeteilte pH -Abhängigkeit der Kondensation von 2 Mol. Δ^1 -Piperidein zu Tetrahydroanabasin⁷¹) hinaus, die in stark saurer oder alkalischer Lösung nicht eintritt, im physiologischen pH -Bereich aber mit stark pH -abhängiger Geschwindigkeit zum Teil sehr rasch verläuft, wird die Synthese des Δ^1 -Pyrrolins, einer Base vom Sd. 99–100° durch F. Bossert mitgeteilt. Es ist im Gegensatz zu dem

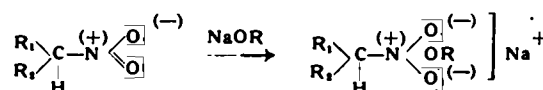
in monomolekularer Form nicht stabilen Δ^1 -Piperidein als Base völlig beständig und zeigt keine Neigung zur Polymerisation. Im pH -Bereich um 7 ist es aber anscheinend noch wesentlich unbeständiger als Δ^1 -Piperidein und kondensiert sich rasch mit sich selbst. Die Reaktion läßt sich jedoch nicht in der gleichen Weise verfolgen wie der Übergang des Δ^1 -Piperideins in Tetrahydroanabasin, da zwar Δ^1 -Pyrrolin selbst ein Kondensationsprodukt mit o-Aminobenzaldehyd gibt, das ein kristallisiertes, bereits bekanntes Pikrat⁷²) liefert, die Umwandlungsprodukte des Δ^1 -Pyrrolins nach der Kondensation mit o-Aminobenzaldehyd aber nur amorphe, schwer lösliche Pikrate geben. So konnte auch die besonders interessierende Kondensation von Δ^1 -Pyrrolin mit Δ^1 -Piperidein, die zu einem Tetrahydro-nornicotin führen könnte, noch nicht näher untersucht werden.

W. THEILACKER, Tübingen: Sind Salze von asymmetrischen Nitro-Verbindungen in optisch aktiver Form existenzfähig?

Bei der Überführung des optisch aktiven 2-Nitrobutans (I) in sein Natriumsalz mittels Natriumalkoholat fanden R. Kuhn und H. Albrecht, daß die optische Aktivität zu einem erheblichen Anteil erhalten bleibt. Dieselben Erscheinungen beobachteten R. L. Shriner und J. H. Young bei dem analog konstituierten 2-Nitro-octan. Dies würde dafür sprechen, daß die Alkalisalze nicht die Nitronsalz-Struktur (II), sondern die Carbeniat-Struktur (III) besitzen, bei der das einsame Elektronenpaar am Kohlenstoffatom die Asymmetrie an diesem Atom aufrecht erhält.

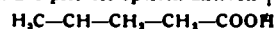


Abgesehen davon, daß die Anionen von II und III im Sinne der neueren Anschauungen mesomer sind, wäre III optisch nicht stabil und eine schnelle Racemisierung zu erwarten, denn es ist bis jetzt auch nicht gelungen, die echte Carbeniat-Struktur besitzenden Salze asymmetrischer Trisulfone in optische Antipoden zu spalten. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, nahmen Shriner und Young eine Stabilisierung von III durch Anlagerung einer Molekel Alkohol mit Hilfe einer Wasserstoffbindung an das einsame Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms an, doch müßte auch in diesem Falle, da die Bindung der Alkoholmolekel nur eine lockere sein kann, Racemisierung eintreten, während in Wirklichkeit so gut wie keine Drehungsabnahme beobachtet wird. F. Arndt und B. Eistert nehmen die Anlagerung einer Molekel Alkoholat an die Nitro-Gruppe an, ohne daß das Asymmetriezentrum berührt wird:



Doch ist dies unwahrscheinlich, da dann, wie schon K. A. Jensen hervorhob, auch tertiäre Nitroparaffine diese von Art Salzbildung zeigen sollten, was nicht der Fall ist.

Am Beispiel der optisch aktiven γ -Nitro-valeriansäure (IV)



NO₂ IV ([α]_D = -16,5° in Methanol),

die aus der rac. Säure über das Chininsalz erhalten wurde, konnte gezeigt werden, daß sich das Natriumsalz dieser Säure in Methanol, die Säure selbst in basischen Lösungsmitteln wie Pyridin, nicht dagegen in Methanol oder Wasser, racemisiert. Mit einem Überschuß von Natriummethylat in Methanol erfolgt die Racemisierung so schnell, daß keine Drehung mehr beobachtet werden konnte. Eine kinetische Untersuchung der Umlagerung nitro-Form \rightleftharpoons aci-Form bei dem γ -nitrovaleriansäuren Natrium ergab, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung nitro-Form \rightarrow aci-Form größenordnungsmäßig gleich ist der Geschwindigkeit der Racemisierung. Dies schließt aber aus, daß die aci-Form bzw. ihre Salze in optisch aktiver Form existenzfähig sind, denn in diesem Falle müßte die Racemisierung wesentlich langsamer verlaufen.

Es ist wahrscheinlich — und alle Anzeichen sprechen dafür —, daß die Ergebnisse von Kuhn und Albrecht, sowie von Shriner und Young durch einen durch die Darstellung bedingten Gehalt der Nitroverbindung an optisch aktivem Nitrit hervorgerufen wurden, und damit lassen sich auch alle Erscheinungen befriedigend deuten. In diesem Falle bildet sich aus dem optisch aktiven Nitrit mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung durch Umesterung optisch aktives Butanol-(2) bzw. Octanol-(2), die beide optisch stabil sind. Dabei tritt eine sehr starke Drehungszunahme ein, so daß die von Kuhn und Albrecht, bzw. von Shriner und Young beobachteten Drehwerte nach der Salz-bildung durch einen relativ geringen Gehalt an optisch aktivem Nitrit hervorgerufen werden können.

⁷²) Liebigs Ann. Chem. 523, 1 [1936].

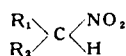
⁶⁸) J. chem. Soc. 1932, 789 (Chem. Zbl. 1932, 1, 3180).

⁶⁹) Liebigs Ann. Chem. 497, 22 [1932].

⁷⁰) Liebigs Ann. Chem. 518, 8 [1935].

⁷¹) Diese Ztschr. 59, 29 [1947].

Es ist somit — in Übereinstimmung mit der Theorie — unwahrscheinlich, daß optisch aktive Salze von asymmetrischen Nitro-Verbindungen vom Typ



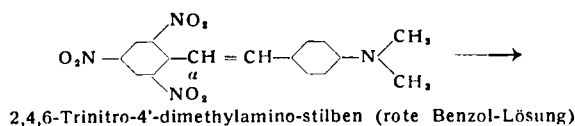
beständig sind.

Aussprache: Dimroth, Marburg: Die Ausführungen des Vortr. sind auf einem anderen Wege durch amerikanische Forscher in einer eben erschienenen Arbeit glänzend bestätigt worden⁷³⁾; sie haben gefunden, daß das Bestehenbleiben der Drehung in der alkalischen Lösung auf der Reimung von Salpetersäureestern beruht, die als Nebenprodukte bei der Darstellung der Nitroverbindungen neben den leicht abtrennbaren Salpetrigsäureestern u. a. Produkten entstehen.

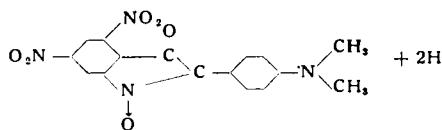
K. DIMROTH, Marburg/Lahn: Über eine Lichtreaktion in der Stilbenreihe.

Im Zusammenhang mit einigen in anderer Richtung liegenden Untersuchungen wurde mit M. u. F. Bohlmann gefunden, daß bestimmte Nitrosubstituierte Stilben-Derivate durch Belichtung mehr oder weniger rasch verändert werden. Diese Lichtumwandlung erfolgt auch bei Ausschluß von Sauerstoff, ist also sicher keine einfache Photooxydation. Nur solche Stilbene erleiden die charakteristische, mit einer Absorptionsverschiebung zum Langwelligen hin verbundene Umwandlung, welche in ortho-Stellung zur Äthyliden-Brücke eine Nitro-Gruppe tragen; die übrigen Substituenten beeinflussen nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sie wird durch basische Substituenten in 4'-Stellung, wie durch Dialkyl-Gruppen, außerordentlich heraufgesetzt.

Der Reaktionsablauf konnte aufgeklärt werden: Es tritt eine Dehydrierung des Stilbens ein, wobei zu gleicher Zeit — in Analogie zu einigen, bereits von P. Pfeiffer beschriebenen Lichtumlagerungen in der o-Nitro-tolanreihe — Cyclisierung zu Isatogen-Derivaten erfolgt. Z. B.:



2,4,6-Trinitro-4'-dimethylamino-stilben (rote Benzol-Lösung)



2-(p-Dimethylamino-phenyl)-4,6-dinitro-isatogen (grüne Benzol-Lösung)

Der bei dieser Lichtreaktion abgegebene Wasserstoff wird offenbar auf einen Teil der Stilbenmolekeln übertragen; man erhält nämlich zu etwa 50% neben dem Bestrahlungsprodukt noch einen zweiten hochschmelzenden Stoff. Der Reaktionsmechanismus dürfte zunächst ähnlich sein wie bei der von Ciamician und Silber und von Sachs vor vielen Jahren aufgefundenen Lichtumlagerung des ortho-Nitrobenzaldehyds und ähnlicher Verbindungen. Er besteht darin, daß in erster Phase eine innermolekulare Sauerstoffverschiebung von der ortho-ständigen Nitro-Gruppe zur α -CH-Gruppe erfolgt; erst in zweiter Phase tritt dann die Cyclodehydrierung zum Isatogen-Derivat ein.

B. HELFERICH u. H. STETTER, Bonn: Zur Kenntnis der Kartoffel-Phosphatase.

Die von Pankuch in der Kartoffel festgestellte „saure“ Phosphatase⁷⁴⁾ konnte durch fraktionierte Aceton-Fällung und anschließend durch fraktionierte Tannin-Fällung erheblich, bis auf das 3800fache gegen den Preßsaft, gereinigt werden. Als Bestimmungssubstrat wurde Monophenyl-Phosphorsäure gewählt. Der Spaltungsgrad wurde durch jodometrische Bestimmung des in Freiheit gesetzten Phenols ermittelt. Definiert man als Phosphatase-Einheit (= PE) die Menge Ferment, die unter optimalen Bedingungen bei 30° in einer Stunde 0,1 mg P als Phosphorsäure in Freiheit setzt, so hatten bisher die besten nach der oben angegebenen Methode gereinigten Präparate 190 PE pro mg Trockensubstanz. Die Ausbeuten entsprechen bis 45% des Ausgangs-Preßsaftes.

Das Ferment ist recht haltbar. Es wird durch F-Jonen geschädigt, stärker noch durch Rhodan-Jonen. Ozon, UV-Licht zerstören es rasch. H₂S, Cystin und Ascorbinsäure sind ohne Einfluß. Die gereinigten Präparate sind frei von α - und von β -d-Glucosidase, enthalten aber noch Dextrinogen-amyase.

Mit 190 PE der angegebenen Definition sind wohl die bisher höchsten Werte für eine pflanzliche Phosphatase erreicht. Die Arbeit wird fortgesetzt. Es besteht die begründete Hoffnung, durch Anwendung weiterer, neuer Reinigungsmethoden noch wirksamere Präparate zu bekommen.

Freitag Vormittag:

Vorsitzender: Prof. Helferich

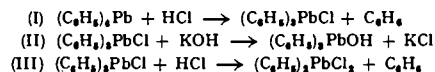
G. BÄHR, Heidenheim: Untersuchungen über blei- und zinnorganische Verbindungen.

Das Ziel der Untersuchungen bestand im Auffinden handlicher und ergiebiger Verfahren zur präparativen Gewinnung von Triphenylbleihydroxyd

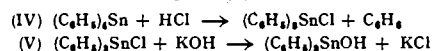
⁷³⁾ Kornblum u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc., 69, 307 [1947].

⁷⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 241, 34 [1936].

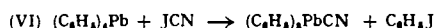
(1), Triphenylzinnhydroxyd (2) und Tri-cyclohexylbleihydroxyd (3). Als Ausgangsmaterialien für (1) und (2) kamen Tetraphenylblei bzw. Tetraphenylzinn, für alle drei die entsprechenden Hexaalkyldimetallane: [(C₆H₅)₃Pb]₂ [(C₆H₅)₃Sn]₂, [(C₆H₁₁)₃Pb]₂ in Betracht. — (1) ist bei Einwirkung 0,5 bis 1-molarer alkoholischer Chlorwasserstoff-Lösung auf siedende alkoholische Suspension von Tetraphenylblei und sofortiger Umsetzung des intermediär entstehenden Triphenylbleichlorides mit alkoholischer Kalilauge in einem Arbeitsgang und ohne Wechsel des Reaktionsmediums mit 75% Ausbeute zu gewinnen. Wichtig ist dabei das Erfassen des Zeitpunktes maximaler Umsetzung des (C₆H₅)₄Pb, weil die Reaktion sonst leicht zur Stufe des Diphenylbleidichlorides fortschreitet:



Aus der alkoholischen Lösung läßt sich (1) nach Abfiltrieren von (C₆H₅)₂PbO (aus (C₆H₅)₂PbCl₂ entstanden) und unumgesetztem (C₆H₅)₄Pb durch Wasser fällen. Dieses Verfahren ist nicht anwendbar auf das dem (C₆H₅)₄Pb sonst weitgehend ähnliche Tetraphenylzinn. Letzteres wird jedoch, in Chloroform suspendiert, bei gewöhnlicher Temperatur durch trockenen, gasförmigen Chlorwasserstoff in kurzer Zeit zu 75% in Triphenylzinnchlorid übergeführt, das sich mit alkoholischer Kalilauge zu (2) umsetzt:

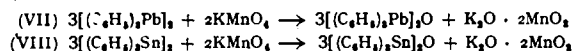


Tetraphenylblei reagiert mit Jodeyan in Benzol oder Äther unvollständig und träge nach:

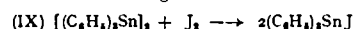


Das Triphenylbleicyanid ist fest, weiß, und riecht infolge Hydrolyse nach Blausäure wie ein Alkalyanid; mit Äthyljodid erhitzt liefert es Äthylisocyanid.

Mit besserer Ausbeute werden die Verbindungen (1) und (2) aus Hexaphenyldiplumban bzw. Hexaphenyldistannan gewonnen durch Umsetzung mit Kaliumpermanganat in Aceton. Dabei entstehen bei gewöhnlicher Temperatur und praktisch momentan in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Oxyde, die leicht zu (1) und (2) hydrolysieren:



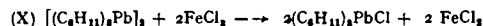
Umsetzung (VII) verläuft quantitativ, sie ermöglicht maßanalytisch eine rasche quantitative Bestimmung von Hexaphenyldiplumban neben Tetraphenylblei. Mit Hilfe dieser Methode konnte die im Gegensatz zu den Angaben von Krause beobachtete Selbstoxydation von Hexaphenyldiplumban zu (1), qualitativ erkennbar an dessen alkalischer Reaktion nach längerem Aufbewahren an Luft, messend verfolgt werden. Umsetzung (VIII) verläuft nicht streng quantitativ in bezug auf das Permanganat. Der Mehrverbrauch von regelmäßig 2,5% KMnO₄ ist aber nicht auf Anwesenheit höherer Polystannane zurückzuführen, da die gleichzeitig durchgeführte jodometrische Bestimmung genau nach der Gleichung:



verlief und somit die Einheitlichkeit des verwendeten Distannans bewies.

Zur Verbesserung der Ausbeute an Hexaphenyldiplumban (experimentell mitbearbeitet von W. Kuhk) wurde Blei(II)-chlorid in Benzol suspendiert und bei 6–10° unter Stickstoff ätherisch-benzolische C₆H₅MgBr-Lösung zugegeben. Das Arbeiten in Benzol hatte den Zweck, besseres Durchreagieren des PbCl₂ zu ermöglichen, weil dieses in dem bisher angewandten ätherischen Medium mutmaßlich von [(C₆H₅)₃Pb]₂ umhüllt wird. Die Ausbeute an Diplumban ließ sich so auf 80% steigern.

Zur Gewinnung von (3) ist die Permanganatmethode nicht anwendbar, hier führte Umsetzung von [(C₆H₁₁)₃Pb]₂ mit HCl-haltiger, ätherischer Eisen-(III)-chlorid-Lösung zum Ziel, die praktisch quantitativ bei Siedetemp. des Äthers (C₆H₁₁)₃PbCl liefert:



Das Chlorid wird mit alkoholischer Kalilauge quantitativ in (3) übergeführt.

Aussprache: Skraup, Würzburg: erwähnt, daß er schon durch Umsetzung von Tetraphenylblei mit wäßriger Salzsäure (C₆H₅)₄PbCl erhielt. Helferich, Bonn: weist auf die Möglichkeit hin, die Permanganat-Überwerte der Reaktion (VIII) durch intermediäre Bildung eines rasch zerfallenden Peroxydes zu deuten. Vortr.: bemerkt hierzu, daß diesbezügliche Untersuchungen bisher zu keinem positiven Resultat geführt haben. Noll, Leverkusen: fragt, ob die Umsetzung von Pb-Tetraphenyl mit alkoholischer Salzsäure eine Reaktion allgemeinerer Anwendbarkeit ist, z. B. auch Siliziumphenylchloride, für die bisher nur die Darstellung aus Si(C₆H₅)₄ und PCl₅ beschrieben wurde, auf diese Weise herstellbar sind. Vortr.: hält dies angesichts der sehr festen Si-C-Bindung im Tetraphenylsilizium für unwahrscheinlich.

E. WALDSCHMIDT-LEITZ, München: Quantitative Bausteinanalyse des Clupeins und Salmüns.

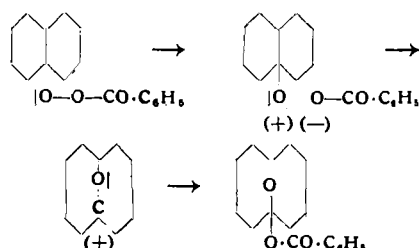
Die grundlegenden Erkenntnisse über die Zusammensetzung der beiden zur Klasse der Protamine gehörenden Eiweißkörper verdankt man A. Kossel, darunter vor allem die Feststellung, daß unter ihren Bausteinen auf zwei Molekeln Arginin jeweils eine Molekel einer Monoaminosäure trifft. Damit ergab

sich erstmalig eine Grundlage für die Annahme einer periodischen Anordnung der Aminosäuren, wie sie viel später aus andersartigen Befunden auch für die höhermolekularen Proteine gefolgert wurde. Die bisherigen Angaben über die relative Beteiligung der einzelnen Monoaminosäuren am Aufbau des Clupeins und Salmis waren indessen unrichtig.

Die beiden Protamine wurden zur Analyse bis zur Konstanz ihres Gehaltes an freiem NH_2 -Stickstoff gereinigt und darauf mittels Säure hydrolysiert. Die Auflösung der Hydrolysate (aus jeweils etwa 1 g Protamin) in die einzelnen Aminosäuren wurde durch aufeinanderfolgende chromatographische Adsorption an verschiedene Adsorbentien (Naturerde, bzw. aktivierte Erde, bzw. Tonerde) erreicht; es gelang so, die einzelnen Aminosäuren chemisch einheitlich und in quantitativer Ausbeute abzuscheiden. Für das Clupein ergab sich ein molekulares Verhältnis von genau 10 Arginin : 2 Serin : 1 Valin : 1 Alanin : 1 Prolin, für das Salmin ein solches von genau 12 Arginin : 3 Serin : 1 Valin : 2 Prolin. Die chromatographische Methode der Analyse von Aminosäuregemischen, bisher nur an Modellversuchen erprobt, hat sich somit auch bei der Analyse eines natürlichen Eiweißkörpers bewährt. Die ermittelten einfachen ganzzahligen Verhältnisse für die Bausteine erweisen neben anderen Eigenschaften die Einheitlichkeit der untersuchten gereinigten Protamine.

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Die Polarisation der O-O-Bindung in organischen Peroxyden.

Der Übergang von Dekalinperoxyd-benzoat beim Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln wird als anionotrope Umlagerung (wie die Beckmannsche und die Pinakolinumlagerung) gedeutet und als Folge einer Polarisierung der O-O-Bindung formuliert:

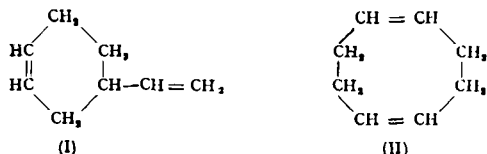


Dafür spricht die Abhängigkeit der Leichtigkeit solcher Umlagerungen von der Konstitution des Peroxydesters und den Versuchsbedingungen. Mit einer gleichen Polarisierung wird die Wasserabspaltung aus primären und sekundären Hydroperoxyden, der bekannte Übergang von cyclischen Ketonen in Lactone und die oxydierende Wirkung der organischen Persäuren erklärt. Für die Spaltung einer C-C-Bindung unter milden Bedingungen ist in vielen Fällen das Vorhandensein eines Schlüsselatoms (meist O oder N) mit einem Elektronensextett oder -septett Voraussetzung.

Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Die vorgetragene Umlagerung ist in ihrem Endeffekt und ihrem Mechanismus der Pinakolinumlagerung völlig analog. Kraft, Heidelberg: Hinweis auf die Analogie der erwähnten Reaktion: Ketone + Carosche Säure \rightarrow Lactone mit der von K. F. Schmitt besonders studierte Reaktion: Ketone + Stickstoffwasserstoffsäure \rightarrow Säureamide. Letztere Reaktion könnte durch die von Criegee angenommene Polarisierung erklärt werden.

K. ZIEGLER und **H. WILMS**, Mülheim-Ruhr: Ein neuer Weg in die Cyclooctanreihe. (vorgetragen von K. Ziegler).

Es ist früher vermutet worden, daß die Bildung von carbocyclischen Ringen mit einer der 10 nahen Gliederzahl bei höherer Temperatur begünstigt sein könnte⁷⁵). Ferner haben Ziegler, Grimm u. Willer⁷⁶) 1939 festgestellt, daß sich Butadien — wenigstens unter dem Einfluß alkalischer Verbindungen — bei tiefer Temperatur vorzugsweise nach dem 1,2-Schema, bei hoher nach dem 1,4-Schema polymerisiert. Danach konnte man zu dem Schluß kommen, es müsse bei der rein thermischen Dimerisation des Butadiens nicht nur das bekannte 1-Vinyl-cyclohexen-(3) (I), sondern auch Cyclooctadien-(1,5) (II) entstehen und dessen Menge müsse mit steigender Dimerisationstemperatur zunehmen:



Die Nachprüfung dieser Überlegung ist durch den Krieg immer wieder aufgeschoben worden, und so ist es geschehen, daß der erstmalige Nachweis der Entstehung eines Cyclooctadiens aus einem Diolefin von anderer Seite vorweggenommen werden konnte: Brown, Rose u. Simonsen⁷⁷) identifizierten 2 schon 1931 von Carothers⁷⁸) aufgefundene Dimere des Chloroprens als Dichlorderivate von I bzw. II.

⁷⁵) K. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, [A], 148 [1934].

⁷⁶) Liebigs Ann. Chem. 542, 90 [1939].

⁷⁷) J. chem. Soc. [London], 1944, 10.

⁷⁸) J. Amer. chem. Soc. 53, 4211 [1931]; 55, 791 [1933].

Ein zweites dimeres Butadien haben Lebedew und Sergienko schon 1935 nachgewiesen⁷⁹), ihm aber das Kohlenstoffgerüst von I bei anderer Stellung der Doppelbindung zugesprochen.

Unsere Versuche ergaben: Erhitzt man Butadien bei Gegenwart von Hydrochinon zur Unterdrückung der Kettenpolymerisation auf 120°, bzw. 150°, 200°, 270°, so enthalten die in guter Ausbeute entstehenden Dimeren 2,2 bzw. 3,85, 7,4 und 10,6% von II. Der Sdp. von II liegt 18° höher als der von I, die quantitative Trennung der beiden Isomeren ist daher mit gut wirkenden Kolonnen ohne Schwierigkeit möglich. Die Identifizierung von II erfolgte durch Hydrierung zum Cyclooctan von bekanntem Schmelzpt., sowie durch Ozonabbau. Dieser liefert ausschließlich Bernsteinsäure. Cyclooctadiene mit einer anderen Lagerung der Doppelbindung sind in unseren Präparaten, wenn überhaupt, dann sicher zu weniger als 1% enthalten.

Unser Cyclooctadien-(1,5) ist sehr beständig und neigt nicht zur Polymerisation. Das ist bemerkenswert, weil Willstätter⁸⁰) und Harries⁸¹) ein Cyclooctadien gleicher Konstitution beschrieben haben, das sich äußerst leicht polymerisiert. Die Nacharbeit dieser älteren Versuche ist in Aussicht genommen.

Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Da zwei, nach den Untersuchungen von L. Anschütz offenbar stereoisomere Disalicylide existieren (Raumformeln sind im Beilstein IV. Aufl. Bd. XIX. 172 abgebildet), ist es durchaus wahrscheinlich, daß von einem Cyclooctadien-(1,5) zwei den stereoisomeren Disalicylden analoge Stereoisomere existieren. In ihnen sind die dem Ring angehörenden O-Atome der Disalicylide durch stereochemisch in erster Annäherung gleichwertige CH_2 -Gruppen und die Benzolkkerne durch Äthylen-Doppelbindungen ersetzt. L. Anschütz, Maßbach: Für die von Herrn Schöpf angenommene Analogie zwischen der Stereoisomerie der beiden Disalicylide und der Isomerie der beiden Cyclooctadiene-(1,5) spricht die Tatsache, daß die beiden Formen des letzteren Isomerenpaares ähnlich wie die beiden Disalicylide einen großen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zeigen. Diese Erscheinung läßt sich darauf zurückführen, daß von den beiden stereomeren Formen derartigen 8-gliedriger Ringsysteme die eine völlig starr, die andere dagegen leicht beweglich ist⁸²).

B. VOLLMERT, Karlsruhe: Über den Essigsäuregehalt von Pektin.

Seit den Untersuchungen von Smolenski und F. Ehrlich war bekannt, daß aus manchen Pektinen durch Behandlung mit verdünnten wäßrigen Säuren oder Laugen Essigsäure entsteht. Jedoch war die Frage, ob die Pektinmolekel Acetyl-Gruppen enthalte — nach F. Ehrlich sollten auf je 4 Galakturonsäure-Glieder 2 Acetyl-Gruppen kommen — noch umstritten, da die Essigsäure auch durch tiefgreifende Zersetzung von Pektin oder dessen Abbauprodukten entstehen kann. Außerdem besteht aber noch die Möglichkeit, daß die Essigsäure nicht dem Pektin selbst, sondern irgendwelchen Begleitstoffen zukommt, die sich oft nur schwer entfernen lassen.

Die Essigsäure wurde zunächst aus Rübenpektin durch Verseifen mit 0,2%iger NaOH und Vakuumdestillation isoliert und durch Überführen in Acetanilid nachgewiesen. Die Methode der Acetyl-Bestimmung (Verseifen mit verd. NaOH oder verd. Schwefelsäure) wurde auf ihre Brauchbarkeit untersucht, und festgestellt, daß die Essigsäure nicht durch chemisch undefinierte Zersetzungsreaktionen (oxydative Spaltung von Abbauprodukten) aus Pektin oder Begleitstoffen entstehen kann.

Die Frage, ob Pektin oder Begleitstoffe die Acetyl-Gruppe enthalten, wurde durch schrittweise Reinigung dahin entschieden, daß sowohl die Galakturonsäure, wie auch diejenigen Verunreinigungen oder Begleitstoffe, die dem Pektin nach wiederholtem Umfällen mit Alkohol und Aluminiumchlorid noch anhaften, teilweise mit Essigsäure verestert sind. Bei einem Rübenpektinpräparat, das durch Auskochen von Rübentrockenschneitzeln mit Wasser gewonnen war, stieg der Galakturonsäure-Gehalt von 43 auf 60%, der Acetyl-Gehalt aber nur von 6,0 auf 8,0%. Bei weiterem Reinigen steigt zwar der Galakturonsäure-Gehalt noch an, der Acetyl-Gehalt jedoch nicht mehr. Durch Messungen der Verseifungsreaktion mit H^+ konnte das Vorliegen einer Esterbindung wahrscheinlich gemacht werden.

Die Größe des Acetyl-Gehaltes ist nicht nur in den einzelnen Pektinarten, wie Rüben-, Apfel- oder Citronenpektin sehr verschieden, sondern variiert auch bei Pektin von gleichem Ausgangsmaterial je nach Gewinnungsart und Reinigung.

Bei der titrimetrischen Bestimmung des Galakturonsäure- und Methoxyl-Gehaltes treten bei acetylhaltigen Präparaten Störungen auf. Es werden zu hohe Werte gefunden, die durch eine teilweise Verseifung von Acetyl-Gruppen mitbedingt sind.

R. PUMMERER, Erlangen: Über ein freies Radikal der Benzolreihe.

Das sogen. Tetrachlor-p-methylenchinon von Theodor Zincke⁸³) (1903) wurde bereits vor Jahren (1919) als eine Substanz mit nur dem halben Oxydationswert vom Vortragenden gemeinsam mit E. Cherbuliez⁸⁴) erkannt u. in Dehydro-tetrachlor-p-Kresol umbenannt. Das hohe Oxydationspotential der Verbindung gestattete damit auch Dehydrophenole wie das Dehydro-1-

⁷⁹) Chem. Zbl. 1936, II, 59.

⁸⁰) Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1975 [1905]; 40, 957 [1907].

⁸¹) Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 671 [1908].

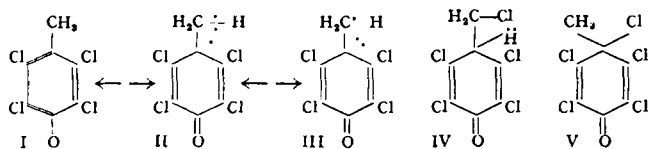
⁸²) L. Anschütz u. R. Neher, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 638 [1944].

⁸³) Liebigs Ann. Chem. 328, 295 [1903].

⁸⁴) Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1401 [1919].

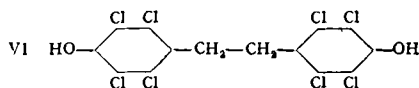
brom-2-naphthol darzustellen, dessen Struktur als Chinoläther sichergestellt wurde, während bei zwei anderen Dehydronaphtholen die Peroxydformel aus der Beständigkeit gegen Permanganat bei -40° folgte.

Die Untersuchung des Dehydro-tetrachlor-p-Kresols wurde jetzt gemeinsam mit G. Schmidutz wieder aufgenommen und festgestellt, daß es in benzolischer Lösung zu 80–90% in freie Radikale gespalten ist. Zerfall in Methylenchinon und Tetrachlor-p-Kresol kann nicht die Ursache der starken Gefrierpunktniedrigung sein, da mit Ammoniakgas das unlösliche Ammonsalz des letzteren nicht ausfällt. Gemäß den früheren Arbeiten über Dehydraphenole kommen bei deren Dissoziationen in Radikale die Aroxy- und Ketomethylformeln (I bzw. II) in Betracht, die früher als tautomer angenommen wurden, aber nach der jetzt geltenden Definition als mesomer zu bezeichnen sind.



Wasserstoff in Form von Hydrochinon, Tetrachlorhydrochinon oder Jodwasserstoff (Titration) wird am Sauerstoff von I angelagert, auch Stickoxyd entfärbt die gelbe Lösung der schwefelgelben Substanz wahrscheinlich unter Anlagerung am Sauerstoff, obwohl bei der Aufarbeitung kein Nitrit, sondern nur Tetrachlor-p-Kresol gewonnen wurde. Eine Addition von Stickoxyd am C_1 der Formel II müßte mindestens vorübergehend zu einer Färbung führen. Am C_1 greift nur rauchende Salpetersäure an, mittels der bereits Zincke das Chinitrol zurückerhielt.

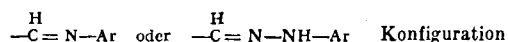
Eine weitere besonders reaktionsfähige Stelle des Radikals ist C_7 , so daß hier als Arbeitshypothese eine weitere Grenzformel III zur Diskussion gestellt wird, die durch Wanderung eines Elektrons von C_7 an C_1 des Ketomethyls entstehen könnte, wobei in beiden Formeln allerdings Protonbrücken anzunehmen wären. Die Lösung des Radikals in Benzol trübt sich nach etwa 4 min. und scheidet dann allmählich bis zu 66% der Theorie an p, p'-Octochlordioxo-diphenyl-äthan (VI)



aus.

Eine Reaktion, die von der Peroxydformel aus an die Benzidin-Umlagerung erinnert, aber auch durch den Zusammentritt zweier Benzylradikale III erklärt werden könnte. Chlorwasserstoffgas in Benzol liefert zur Hälfte das alkalilösliche Tetrachlor-p-kresol-pseudochlorid IV von Zincke und Tetrachlor-p-Kresol.

Die Alkalilöslichkeit der sogen. Pseudochloride bzw. ihre Existenz als Ketoform wird ebenfalls durch Annahme einer Protonbrücke (s. Formel IV) verständlicher. Ebenso die Unlöslichkeit vieler sogen. Pseudophenole, die in o-Stellung zur aromatischen Oxygruppe eine



haben. Beim Kochen mit Methanol entstehen aus Dehydro-tetrachlor-p-Kresol äquivalente Mengen von Tetrachlor-p-Kresol und dem 7-Methoxy-Derivat.

Bei hohen Temperaturen sind schon Benzylradikale abgefangen worden (Im Dampfzustand aus Toluol⁸⁵). Es erscheint nicht aussichtslos, durch passende Substitution des Toluols mit z. B. Methoxy- oder Dimethylamido-Gruppen unter milderen Bedingungen Benzylradikale zu erhalten. Die Bildung von Alkylhydroperoxyden nach Hock aus Tetralin, höheren Benzolhomologen und Sauerstoff, wäre auch darauf zu untersuchen, ob nicht kryptoradikalische Reaktionen vorliegen.

Aussprache: Brill, Heidelberg: schlägt die Verwendung von F statt Cl vor, da F die Tendenz noch verstärken würde. Schöpf, Darmstadt: Ist es völlig sichergestellt, daß die durch Anlagerung von HCl an das Radikal entstehende Chlorverbindung die angegebene Konstitution mit der Gruppierung $-\text{CH}_2\text{Cl}$ besitzt? Es wäre m. E. viel eher verständlich, wenn das Anlagerungs-

⁸⁵) Bei $900-1100^\circ$ mittels Quecksilberdampf nach Hein und Mese; Naturwiss. 26, 710 [1938].

produkt sich von der Ketomethyl-Formel des Radikals ableiten und die Konstitution V besitzen würde. **Richtzenhain**, Heidelberg: Bei der Dehydrierung von 5-Methylpyrogallol-1,3-dimethyläther durch eine aus Champignons gewonnene Oxydase wurde in verdünnter wäßriger Lösung Syringylalkohol, 3,3'-5,5'-Tetramethoxy-4,4'-dioxystilben sowie das entsprechende Diphenyläthan in ganz analoger Reaktion erhalten. **Hoyer**, Selters Oberlahnkreis: Vom Standpunkt der heutigen Kenntnis der Wasserstoffbrückenbindung muß man die Existenz eines Vierrings im pseudo-Kresylechlorid noch für zweifelhaft ansehen, weil die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen einer CH-Gruppe und einem Chloratom offenbar schlechter erfolgt als zwischen Hydroxyl-Gruppe und Sauerstoffatom, wie sie möglicherweise in der nicht assoziierten Carboxyl-Gruppe vorliegt. Die bisher sicher nachgewiesenen innermolekularen Wasserstoffbrücken enthalten mindestens 5 Ringatome. **Vorr:** Zincke hat sich mit guten Gründen für die $-\text{CH}_2\text{Cl}$ Formel des Pseudochlorids ausgesprochen.

S. SKRAUP, Würzburg: Einige Reaktionen der Aminoxyde.

Werden Aminoxyd-Salze in schneller Reaktion an Äthylen-Doppelbindungen, z. B. der Crotonsäure, angelagert, so entstehen hydroxylierte Trialkylammoniumbasen bzw. die entsprechenden Betaine (I/II). Bei Einwirkung der Aminoxydsalze auf langsam reagierende Äthylene, wie Cyclohexen oder Stilben, treten tertiäres Amin und die Oxydo-Verbindung (III) bzw. der zugehörige, sterisch einheitliche trans-Monoazylester des Glycols (IV) — Isohydrobenzoinmonobenzoat z. B. — auf.

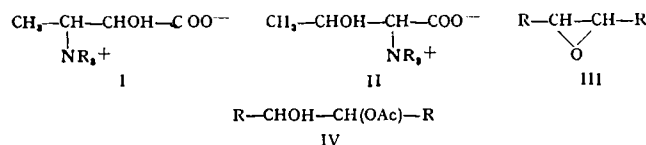
Das ist wohl eher als Folgereaktion der zunächst eingetretenen Addition zum Typ I/II aufzufassen⁸⁶), während eine Zwischenbildung von z. B. Benzopersäure und Amin aus dem Aminoxydbenzoat den Verfassern wenig wahrscheinlich ist, wenn sie auch noch nicht ganz ausgeschlossen werden konnte.

Bei Diarylsulfoxyd- und Triarylsarinoxyd-Salzen scheinen die Reaktionsprodukte I–IV sich nebeneinander zu finden.

Während freies Hydroxylamin⁸⁷) sich an Crotonsäure-(ester) zur β -Hydroxylamino-buttersäure addiert, ergibt Hydroxylaminsalz entsprechend I/II die Oxy-amino-buttersäuren.

Aminoxyd-, Sulfoxyd- und Arsinoxydsalze dehydrieren Pinakone (und Glycole überhaupt) völlig glatt zu 2 Molen Keton (bzw. Carbonyl-Verbindung). Die Eidsäurigkeit dieser Salze sowie die Zugehörigkeit ihrer Zentralatome N und S zu den kleinen Perioden berauben den bisher allein als plausibel angesehenen Mechanismus dieser Dehydrierungsspaltung — Bildung cyclischer Alkoholate und paariger Valenzwechsel des oxydierenden Zentralatoms — seiner Allgemeingültigkeit oder Notwendigkeit.

Auf die Möglichkeit biochemischer Bedeutung dieser und der weiter untersuchten Reaktionen der Aminoxyd-Salze wird hingewiesen, insbesondere soll ihre Funktion zur Entgiftung und Verwertung des Wasserstoffsuperoxyds in der Pflanzenzelle geprüft werden.



Aussprache: Schöpf, Darmstadt: Der Vortragende nimmt für den Abbau α , β -ungesättigter Säuren im Organismus einen Übergang eines quartären Ammoniumsalzes mit α -ständiger Hydroxyl-Gruppe in ein Oxyd an. Ein solcher, z. B. bei den Ephedrin beobachteter Hofmannscher Abbau tritt aber nur in alkalischer Lösung, bzw. beim Erhitzen der quartären Ammoniumbasen ein, und darf somit wohl nicht als zellmögliche Reaktion angegeben werden.

In seiner Schlußansprache wies der Leiter der Tagung, Herr Prof. Freudenberg daraufhin, daß die mannigfaltigen vorgetragenen Arbeiten faßt, ausnahmslos in den Kriegsjahren ausgeführt worden seien, aber dennoch alle friedensmäßigen Inhalt hatten. Dies sei ein hoffnungsvolles Zeichen für den Willen der deutschen Chemiker zu echter wissenschaftlicher Arbeit im Dienste des Friedens.

Bo.

⁸⁶) Vgl. Rabe, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 884 [1910].

⁸⁷) Posner, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4316 [1903]; 38, 2316 [1905].

Dahlemer wissenschaftliches Kolloquium

6. März 1947

Prof. Thilo, Berlin: Reaktionen von Silikaten,

Vorr. berichtete zunächst über den allgem. Bau der Silikate¹). Der Reaktionsmechanismus kann nur im festen Zustand untersucht werden und läßt sich laufend röntgenographisch verfolgen. Vorr. berichtet über Reaktionen von 3 verschiedenen Silikattypen: Anthophyllit, $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ und Tremolit, $\text{Mg}_3\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, beide faserig kristallisierend wie Asbest,

¹) vgl. diese Ztschr. 52, 579 [1939].

Talk, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, zur Glimmergruppe gehörend, und die Feldspäte Orthoklas, KAlSi_3O_8 , und Natronfeldspat, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Anthophyllit und Tremolit haben Anionen mit Doppelketten, Talk ist schichtenförmig gebaut, und die Feldspäte sind räumliche Gebilde. Anthophyllit und Tremolit, die als einfachste Asbestarten angesehen werden können, sind thermostabil, Talk ist thermisch relativ stabil, wird aber bei höheren Temperaturen in Steatit umgewandelt. Bei diesen Silikaten bleibt die Struktur beim Erhitzen aber nur äußerlich erhalten; tatsächlich bildet sich aus Anthophyllit das Mg-metasilikat in Form des Enstatits neben amor-