

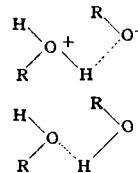
Reaktionsisohore die Assoziationswärme mit 4,5 Kcal (wie oben) bestimmt. Manchmal fällt die Assoziation trotz einer OH-Gruppe aus, da das Hydroxyl durch eine innere H-Brücke blockiert wird. Das ist der Fall, wenn in der Nachbarschaft der OH-Gruppe ein Atom vorhanden ist, das H innermolekular binden kann. Ein Beispiel ist das o-Chlorphenol. Beim Vorliegen einer inneren H-Brücke wird die OH-Bande verlagert, es bleibt jedoch noch eine kleine Bande an der ursprünglichen Stelle stehen. Die beiden Banden werden als cis-trans-Isomerie gedeutet.

Ob eine H-Brücke ausgebildet wird, ist eine Zeitfrage. Befindet sich der H genügend lange in der Nachbarschaft eines anziehenden Atoms, so entsteht ein teilweises ineinanderließen des Elektronenplasmas der beiden Atome eine H-Brücke wird ausgebildet. Ob im speziellen Fall eine innere H-Brücke ausgebildet wird, ist eine Frage der sterischen Verhältnisse. Eine innere H-Brücke ist vorhanden beim o-Chlorphenol, Guajakol, Chloralhydrat, dagegen nicht beim Äthylenechlorhydrin und beim Glykolomonomethyläther. Bei den ersten 3 Substanzen besteht für die OH-Gruppe infolge des Benzolringes bzw. der voluminösen Cl-Atome aus räumlichen Gründen keine freie Drehbarkeit, während die OH-Gruppen der beiden letzten Substanzen freie Drehbarkeit haben.

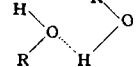
III. Das elektrische und dielektrische Verhalten. Alle Verbindungen mit H-Brücken dissoziieren. Die Dissoziationsvorgänge von Alkoholen und Wasser in nichtpolaren Lösungsmitteln waren bisher wenig untersucht. Es treten Gesetzmäßigkeiten auf, die völlig von den bekannten Gesetzen des Leitvermögens abweichen, z. B. nimmt das Leitvermögen von Alkohol in CCl_4 mit steigender Verdünnung exponentiell ab. Bei unendlicher Verdünnung besteht keine Ionisation mehr. Der log des Ionisationsgrades ist umgekehrt proportional der Temp. und der Dielektrizitätskonstanten. Diese Abhängigkeit gab einen Hinweis für die Deutung des Vorganges. Die Zersetzung in Ionen geht nur über eine H-Brücke. Wenn der Elektronenaustausch

stattfindet, können positive und negative Ladungen entstehen. Nebeneinander

bestehen eine polare Oxoniumform



und eine unpolare Oxanform



Aus der Temp. und Konz.-Abhängigkeit der Leitfähigkeit kann der Energieunterschied der beiden Formen als ΔO berechnet werden. Man beobachtet nur die Neutralisationswärme bzw. Trennarbeit; das ist die Arbeit, die nötig ist, um die Ionen im äußeren Felde auseinanderzuführen. Je größer die ΔO , umso kleiner ist die Trennarbeit.

Das Dipolmoment ist eine Voraussetzung für die Ausbildung einer H-Brücke. OH und NH haben sehr starke Dipolmomente. Das schwächere C-H Moment wurde nach einer neuen Methode aus Intensitätsmessungen im ultravioletten Schwingungsspektrum berechnet. Es beträgt bei aromatischen Verbindungen $0,25 \cdot 10^{-19}$, während das OH-Moment $1,6 \cdot 10^{-19}$ beträgt. Bei der C-H Bindung sind die Kräfte zu gering, um eine Annäherung auf eine bestimmte Minimalzeit, die zur Herstellung einer H-Brücke nötig ist, zu bewirken. Experimentell stellt man bei Alkoholen bei kleiner Konz. ein Minimum der Polarisation und bei mittleren Konz. ein Maximum der Polarisation fest. Dieser Verlauf ist typisch für assoziierende Stoffe. Mit Hilfe von Modellvorstellungen gelang es unter der Voraussetzung, daß mindestens 5 Komplexe vorliegen, die experimentellen Kurven theoretisch zu begründen.

Es besteht nun die Aufgabe, zu untersuchen, wo H-Brücken wirksam sind, und zu prüfen, ob dieser Mechanismus der H-Brücken genügt, um spezifische physikalische, chemische oder biologische Prozesse und Eigenschaften zu erklären.

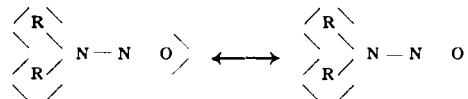
Ge. B. —VB 5—

Göttinger Chemische Gesellschaft

259. Sitzung am 21. Juni 1947

J. GOUBEAU u. INGE FROMME: Beiträge zur Stickstoff-Sauerstoff-Bindung.

Aus den teilweise neu aufgenommenen Raman-Spektren der kaum mesomeriefähigen Verbindungen Hydroxylamin, α -Nitroso-isopropylacetone und Nitrosylperchlorat lassen sich die Kraftkonstanten ableiten für eine N-O-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung zu $f_{N-O} = 4,0$, bzw. $11,4$ bzw. $23,4 \cdot 10^3$ dyn/cm. Die entsprechenden Werte für einige anorganische Moleküle, wie Stickoxyd (15,4), Stickstoffdioxyd (9,1), Nitrit-Ion (6,5) und Nitrat-Ion ($\sim 6,0 \cdot 10^3$ dyn/cm) zeigen eindeutig, daß auch die N-O-Bindung mesomeriefähig ist, wie die C-C-, C-N- und C-O-Bindung. Dabei ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen den f -Werten und der Zahl der Bindungselektronen, die sich nach dem einfachen Lewis'schen Schema ergeben. Schließlich werden noch die N-O-Bindungen in einigen organischen Substanzen, deren Spektren teilweise neu aufgenommen wurden, untersucht. So ergibt beim Trimethylaminoxyd sowohl die Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von tert. Butylalkohol, wie die Modellrechnung, daß der f -Wert dieser semipolaren N-O-Bindung ($\sim 4,0$) einer Einfachbindung entspricht. Die Spektren verschiedener Nitrosamine beweisen schon durch das Fehlen von Linien über 1450 cm^{-1} im Gebiet der Doppelbindungslien das Vorliegen folgender Mesomerie, bei der beide Grenzformen ungefähr gleichmäßig beteiligt sind:



Die Auswertung der Frequenzgleichungen dieses Molekultyps, die von K. Schäfer u. I. Fromme durchgeführt wurde, konnte wegen der niederen Symmetrie nur numerisch ausgeführt werden. Sie führte zu den Kraftkonstanten $f_{N-O} = 6,8$ bzw. $f_{N-N} = 5,9 \cdot 10^3$ dyn/cm, also zu Werten, die für beide Bindungen zwischen den Werten einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen. Das Auftreten einer Linie 1641 cm^{-1} bei den Alkylnitriten, der eine Kraftkonstante $f_{N-O} = 11,9 \cdot 10^3$ dyn/cm entspricht, zeigt eindeutig, daß dort die bei den Nitrosaminen beobachtete Mesomerie von untergeordneter Bedeutung ist, was auf den Unterschied in der Elektronenaffinität und Polarisierbarkeit zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom zurückzuführen ist.

A. EUCKEN u. U. FRANCK: Innere Rotationen in Alkoholen und Äthern.

Die Bedingungen der gehemmten Rotationen um CO- und CG-Bindungen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Dimethyläther, Methyläthyläther und Diäthyläther wurden untersucht. Als experimentelle Unterlage diente die Molwärme der gasförmigen Stoffe bei 200 und 278°K .

Mit einer Apparatur ähnlich der von Eucken und Bertram für schwer kondensierbare Gase benutzten, wurde die Wärmeleitfähigkeit der Dämpfe bei etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Torr gemessen und daraus die Molwärme ermittelt.

Ein mit dem Meßgefäß verbundenes großes, geheiztes Gefäß erlaubte die verhältnismäßig starke Adsorption solcher Stoffe an den Gefäßwänden zu vernachlässigen. Die Akkommodationskoeffizienten ließen sich durch Vergleich mit Methylalkohol abschätzen. Bei der Berechnung der Rotationshemmung wurden die von Pitzer und Gwinne angegebenen Tabellen verwendet.

Für Methylalkohol ergab sich die Hemmung der CO-Rotation zu 4200 cal. Die ihr bei tiefer Temperatur entsprechende Torsionsfrequenz sollte hier nach etwa zwischen 500 und 550°K liegen. Beim Äthylalkohol wurden 3000 cal für die Hemmung der CC- und 8000 cal für die der CO-Rotation gefunden. Die gebeugte Form der CCOH-Kette ist bei tiefen Temperaturen vermutlich bevorzugt. Für die Rotationen des Dimethyläthers ergaben sich je 3000 ca, als Hemmung; für die beiden äußeren des Methyläthyläthers je 1400 und für die mittlere 2500 cal. Die Meßkurve des Diäthyläthers ließ sich am besten durch 2 äußere Hemmungen von 3000 und 2 mittlere von 2500 cal darstellen.

Von den Methyläthyläther-Molekülen scheint bei den gewählten Temperaturen im Gasraum zumindest ein großer Teil in gebeugter Form vorzukommen. Über die Gestalt des Diäthyläthers läßt sich auf Grund der Molwärme-Bestimmung keine genaue Angabe machen. Gebeugte Formen bei tiefer und allmählicher Streckung mit steigender Temperatur sind zu vermuten. Zusammen mit den benutzten Normalfrequenzen erlaubten die genannten Hemmungswerte die gemessenen Molwärme-Temperatur-Kurven der fünf Stoffe mit weniger als 1% Abweichung z. T. bis zu 600°K wiederzugeben.

H. WICHMANN: Über die Darstellung synthetischer Analoga zu den Abbauprodukten des Colchicins.

Aus dem 3,4,5,6-Dibenzycloheptadien-1-on gelang die Darstellung des 3,4,5,6-Dibenzycloheptadien-1-on, das nach Cook¹⁾ der Grundkohlenwasserstoff des Dihydro-desaminocolchinol-methyläthers ist. Abweichend von in der Literatur beschriebenen Wegen²⁾ wurde ebenfalls der Grundkohlenwasserstoff des Desaminocolchinol-methyläthers, das 3,4,5,6-Dibenzycloheptatrien dargestellt und das daselbst beschriebene Trien als 9-Methylphenanthren erkannt.

Bei der Untersuchung der Kohlenwasserstoffe auf ebenen Bau nach Merkel und Wiegand³⁾, die die Gesetzmäßigkeit zwischen UV-Spektren und ebenem Bau beschreiben, zeigte es sich, daß die Kohlenwasserstoffe nicht eben gebaut sind. Die qualitative Ähnlichkeit der Spektren zum Spektrum des Diphenyls ist größer als zu dem des Phenanthrens. Weiter stellte es sich heraus, daß die Spektren der synthetischen Analoga denen des Dihydro-desaminocolchinol-methyläthers und des Desaminocolchinol-methyläthers ähnlich sind.

Die synthetischen Analoga der Abbauprodukte des Colchicins zeigen in Vielem ihm ähnliches Verhalten. Der Übergang vom Colchinolmethyläther durch Erhitzen des Hydrochlorids über den Schmelzpunkt in das Tetramethoxy-9-methylphenanthren ist nicht bekannt, eine Reaktion, die beim syn-

¹⁾ Barton, Cook, Loudon, J. Chem. Soc. [London] 1945, 179.

²⁾ Kenner u. Turner, J. Chem. Soc. [London] 99, 2101 [1911]; 103, 613 [1913].

³⁾ Wiegand u. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 [1947], Naturwiss. 1947 im Druck.

thesischen Produkt verwirklicht wurde. Ebenfalls die Spektren des N-Acetylcolchinol-methyläthers und 1-Acetylamino-3,4,5,6-dibenzocycloheptadiens ermöglichen durch Vergleich keine exakte Aussage über denselben Bau beider Verbindungen. Für diese Tatsache spricht vielleicht das Verhalten des synthetischen Produkts bei der Behandlung mit Phosphorpentoxid in siedendem Xylo, wobei dieselbe Reaktion eintritt wie beim N-Acetylcolechinol-methyläther.

Bestätigt wurde die schon von Cook bewiesene 7-Ringstruktur des Ringes B im Desaminocolchinol-methyläther, für die weiteren Versuche zur Ermittlung der Struktur des N-Acetylcolechinol-methyläthers kann der Spektrenvergleich mit synthetisch dargestellten Vergleichssubstanzen angewandt werden.

R. ERGANG: Das Verhalten von Eisen in gepufferten Essigsäure.

Die Versuche wurden in 1 und 8%iger Natriumacetat-Lösung mit Zusätzen von Essigsäure im pH-Bereich 4—7 ausgeführt. Danach erhöht sich das Eisenpotential bei einer Erniedrigung des pH-Wertes um eins sowohl in lufthaltigen, als auch in luftfreien Elektrolyten um 58 mV. In weitgehender

Übereinstimmung mit S. Bodforss wurde gefunden, daß das Eisenpotential um etwa 0.1 Volt gegenüber dem Wasserstoffgleichgewichtspotential der Lösung zu unedleren Werten verschoben ist. Die Messung des Gewichtsverlustes des Eisens in lufthaltiger Lösung lassen bei einem pH-Wert 6 (8%iger Lösung) bzw. 5.5 (1%-iger Lösung) einen sehr ausgeprägten Höchstwert erkennen. Bei zusätzlichem anodischen Polarisationsstrom zeigt das Eisen entweder gar keine (pH = 4 oder nur sehr geringe (pH = 6.0) Potentialänderung.

Eine eingehende theoretische Erörterung an Hand von Polarisationsschemen ergab für dieses außergewöhnliche Potentialverhalten weitere Hinweise für eine bereits von S. Bodforss¹⁾ und O. Gatty und E. Spooner²⁾ angenommene Bildung eines Eisenhydrides.

Zur Erklärung des Maximums in der Eisen-Auflösung wurde darauf hingewiesen, daß in luftfreien Lösungen ein Extremwert nicht auftritt, und das Verhalten durch die in lufthaltigen Lösungen sich bildenden Oxydhäute verstanden werden kann. [VB 7]

¹⁾ S. Bodforss, Z. physik. Chem., 160, 141 [1932].

²⁾ O. Gatty u. E. Spooner: "The Electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions", Oxford 1938.

260. Sitzung am 20. Juli 1947

TH. FÖRSTER: Fluoreszenzversuche an Farbstoffmischungen.

Zur Prüfung einer Theorie des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie¹⁾ wurden Fluoreszenzmengen an Mischlösungen von Fluorescein und Erythrosin in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Intensität der grünen Fluoreszenz des Fluorescein wird mit zunehmender Konzentration von Erythrosin verringert. Zum einen Teil ist dies auf optische Filterwirkung (m wesentlichen Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch Erythrosin zurückzuführen, zum anderen aber auf einen unmittelbaren Übergang der Anregungsenergie von Fluorescein zu Erythrosin-Molekülen ohne intermediäre Entstehung eines Lichtquants. Bei geeigneter Durchführung der Versuche ist die Wirkung dieses unmittelbaren zwischenmolekularen Übergangs von der Filterwirkung trennbar, und es kann die dadurch bedingte Abnahme der Fluoreszenzausbeute des Fluorescein mit wachsender Konzentration des Erythrosin in den Versuchen entnommen werden. Bereits bei einem $8 \cdot 10^{-4}$ -molaren Erythrosin-Gehalt der Lösung ist die Ausbeute auf die Hälfte der maximalen abgesunken, was einem Energieübergang auf Abstände bis zu 80 Å entspricht. Die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Erythrosin-Konzentration wird durch die theoretisch ableitbare Formel

$$\eta/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} (1 - \Phi(\gamma))$$

wiedergegeben, worin Φ das Gaußsche Fehlerintegral und γ die Konzentration in Vielfachen einer kritischen Konzentration ist.

LEUGERING: Der Reaktionsmechanismus des Wasserstoffaustausches an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Dehydratisierung von iso-Propylalkohol an Bauxit²⁾ wurde der Austausch von gasförmigem, leichten Wasserstoff mit an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiertem D_2O gemessen. Bezogen auf den Partialdruck des Deuteriums im Gasraum erfolgt der Austausch nach der ersten Ordnung. Eingehend wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k von der Belegungsdichte n der Kontaktfläche mit D_2O untersucht und gefunden, daß für mittlere Wasserbelegung k ein ausgeprägtes Maximum aufweist, während für kleine und große Werte von n die Konstante k gegen Null geht. Das Maximum liegt auf der Seite kleiner Wasserbelegung. Aus der Temperaturabhängigkeit von k wurde die Aktivierungsenergie des Austausches als Funktion der Belegungsdichte mit Wasser gemessen. Diese Abhängigkeit kann durch einen linearen Ansatz dargestellt werden als:

$$\Delta E = AE_0 + \beta\theta.$$

wobei AE_0 der Anfangswert der Aktivierungsenergie (gemessen wurden 15 Kcal/mol), β eine Konstante (gemessen etwa 7 Kcal/mol) und θ die rel. Oberflächenbedeckung mit Wasser ist. Von der Vorstellung ausgehend, daß das absorbierte Wasser an der Kontaktfläche Hydroxyl-Gruppen bildet, deren Austauschhäufigkeit mit zunehmender Bedeckung θ insgesamt abnimmt, daß ferner der Wasserstoff von der Oberfläche aus zur Reaktion gelangt, wird für die Konstante k der Ansatz abgeleitet:

$$k = \text{const. } \theta(1-\theta) \cdot e^{-\frac{AE_0 + \beta\theta}{RT}}$$

Hierdurch wird die Anschauung ausgedrückt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst der Bedeckung θ mit Hydroxyl-Gruppen, ferner aber auch der dem Wasserstoff zur Verfügung stehenden freien Oberfläche $1-\theta$ proportional

¹⁾ Th. Förster, Ann. Physik 1947 i.E., vgl. auch die halbquantitative Darstellung in Naturwiss. 33, 166 [1946].

²⁾ diese Ztschr. 59, 34 [1947].

sein soll. Der c -Faktor drückt aus, daß mit zunehmender Wasserbedeckung die Austauschhäufigkeit der vorhandenen Hydroxyl-Gruppen insgesamt kleiner wird.

Es wird gezeigt, daß die experimentellen Ergebnisse, die Abhängigkeit der Konstante k von der Wasserbelegung betreffend, mit obiger Formel befriedigend dargestellt werden können. Die optimale Bedeckung mit Hydroxyl-Gruppen wird in der Größenordnung von etwa 3—4% der monomolekularen Wasserbedeckung gefunden.

S. OLSEN: Bromdehydrierung einiger einfacher Cyclohexanderivate.

Es wird über ein Verfahren zur Dehydrierung einfacher partiell- oder perhydriert hydroaromatischer Verbindungen berichtet. — Während nach der von v. Baeyer u. Villiger für Terpen-Kohlenwasserstoffe entwickelten Methode der „erschöpfenden Bromierung“¹⁾ die zu dehydrierende Substanz mit Brom „erschöpfend“ beladen und durch stufenweise Behandlung einerseits mit Zink und alkoholischer Salzsäure, andererseits mit Natrium und Alkohol in den zu Grunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoff übergeführt wird, gelingt es durch eine in geeigneter Weise vorgenommene unvollständige Bromierung, den gleichen Effekt sehr viel einfacher auf rein thermischem Wege zu erreichen. Dieser Weg wird der Methode der „erschöpfenden Bromierung“ als derjenige der „Bromdehydrierung“ gegenübergestellt. Durch Bromdehydrierung wurden folgende Übergänge erzielt: Tetrahydrophthalan → 0-Xylo²⁾; Tetrahydrobenzylacetat → Toluol; Methylcyclohexan → Toluol; Dimethylecyclohexan → Xylo; Terpineol → p-Cymol. — Das Tetrahydrophthalan vermag auch bei der Behandlung mit Phosphorpentoxid durch Wasserabspaltung allein in ein Gemisch aus 0- und P-Xylo überzugehen. Diese Reaktionen werden formelmäßig veranschaulicht und die für die Bromzumessung in Betracht kommenden Gesichtspunkte demonstriert. — Nach einer Abwägung der Gründe, die einer allgemeineren Anwendung der Methode der erschöpfenden Bromierung im Wege standen, wird das mögliche Anwendungsbereich des Verfahrens der Bromdehydrierung erörtert.

H. SIEBERT: Raman-Spektren isosterer Stoffe: Si-C-und Al-N-Verbindungen.

Definitionsgemäß sind zwei Stoffe isoster, wenn sie die gleiche Anzahl von Atomen und Außenelektronen besitzen und wenn die Summe der Kernladungen gleich ist. Isostere Verbindungen sind im allgemeinen strukturähnlich, d. h. die Anordnung der entsprechenden Atome im Raum ist die gleiche. Die physikalischen Eigenschaften stimmen meist, jedenfalls wenn Einfachbindungen vorhanden sind, nicht überein. Nur wenn Mehrfachbindungen vorliegen, kann eine Übereinstimmung der wichtigsten Eigenschaften erreicht werden.

Es sollte geprüft werden, in wieweit sich die Raman-Spektren isosterer Verbindungen entsprechen. Die Zahl der Raman-Linien hängt von der Zahl der Atome sowie von der Molekularsymmetrie ab. Da diese Größen bei Isosteren gleich sind, sollte die Zahl der beobachteten Linien gleich sein. Die Lage der Ramanfrequenzen hängt von Kraftkonstanten, Massen, Valenzwinkel und Kernabständen ab. Massen, Valenzwinkel und Kernabstände sind in isosteren Verbindungen meist ziemlich gleich, nur die Kraftkonstanten differieren meist stärker. Jedenfalls muß zumindest die Frequenzverteilung gleich sein.

Die Erwartung wurde geprüft an Hand einer Reihe isosterer Verbindungen, z. B. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$. Bei diesen Verbindungen unterscheiden sich die physikalischen Konstanten wesentlich. Die nähere Analyse der Spektren zeigt eine tetraedrische Anordnung der Valenzen. Durch Modellrechnung werden die Kraftkonstanten der Moleküle abgeleitet

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1401, 2067 [1898]; 32, 2429 [1899].

²⁾ Vergl. Olsen u. Padberg, Naturforsch. 1, 448 [1946]; Chem. Zbl. (Verlag Chemie) 1947, 320.

und gezeigt, daß sie bis auf die der Si-Cl- und Al-Cl-Bindung nahezu gleich sind. Dementsprechend zeigen die Raman-Spektren, daß die Verteilung der Frequenzen gleich ist, nur liegen einige Linien der AlCl_3 -Amin-Verbindungen bis etwa 10% niedriger als die der Alkylsiliciumtrichloride. Die Zahl der Gerüstschwingungen ist gleich. Bei den H-Valenz- und Deformationsschwingungen treten Abweichungen auf, die aber durch Sekundäreffekte bedingt sind. Besonderswert ist, daß die N-H-Valenzschwingungen im selben Spektralgebiet liegen wie die C-H-Valenzschwingungen ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). Die Bindung N-H

wird also bei der Anlagerung um etwa 25% gelockert. Die Intensitätsverhältnisse sind in allen Spektren die gleichen, nur sind die Linien der AlCl_3 -Amin-Verbindungen durchweg schwächer als die der Alkylsiliciumtrichloride, was auf der verschiedenen Polarität der Bindungen beruht. Stärker polare Stoffe geben bekanntlich schwächere Raman-Spektren.

Bei den höheren AlCl_3 -Amin-Anlagerungsverbindungen u. Alkylsiliciumtrichloriden bleibt die Parallelität der Spektren bis in die Einzelheiten hinein bestehen.

Rundschau

Die Namen der Elemente 43, 85 und 87 sind jetzt von ihren Entdeckern festgelegt worden. Nr. 43 (früher Masurium) wurde von C. Perrier u. E. Segré 1937 durch Beschuß von Molybdän mit Neutronen und Deuteronen im Cyclotron zuerst hergestellt und heißt nach dem griechischen Wort τεχνητός „Technetium“, chem. Symbol Tc. Nr. 85 wurde 1940 von E. Segré, D. R. Corson u. K. R. Mackenzie ebenfalls im Cyclotron hergestellt und wird nach dem griechischen ἀσταθής „Astatin“ benannt, weil es das einzige instabile Halogen ist. Dieses Element wurde in den USA bisher oft als Alabamin bezeichnet. Element Nr. 87 (Aktinium K) wurde von M. Perrey angekündigt und heißt nach seinem Heimatland „Francium“ mit dem Symbol Fr. — (Science News Letter 51, 83 [1947]).

-W. (88)

Veröffentlichungen deutscher naturwissenschaftlicher Forschung und technischer Verfahren der letzten Jahre. Die Studienergebnisse amerikanischer Kommissionen, die nach Kriegsende den Stand der deutschen chemischen Industrie prüften, werden in umfassenden Zusammenstellungen in den Vereinigten Staaten der Industrie und Forschung zugängig gemacht. Der größte Teil dieser Veröffentlichungen kann vom Office of the Publication, Department of Commerce, als Mikrofilm- oder Photo-Kopie schon jetzt bezogen werden. — Unter dem Titel „Fortschritte der Acetylenchemie“ wird vor allem ein Vortrag von Reppe wiedergegeben, der die Umsetzungen von Acetylen mit Alkoholen und Formaldehyd, die neue Cyclooctatetraen-Synthese durch Tetramerisierung von Acetylen und vieles andere enthält — Neue Vinyl-Verbindungen, ihre Darstellung, Eigenschaften und Handhabung werden beschrieben. — Der Bericht „I. G. Farbenindustrie Auschwitz OS.“ zeigt die modernsten technischen Verfahren auf den Gebieten der Acetylen- und Aethylenchemie und der CO/H_2 -Synthesen. In Auschwitz wurden die Laboratoriumsergebnisse der I. G. Laboratorien in die Praxis überführt. — „Die Farben-, Färbe- und Lack-Industrie in Deutschland“ beschreibt die Entwicklung seit 1938 und bringt für die amerikanische Industrie völlig neue Einzelheiten über Wasserfarben, Emulsionsüberzüge, chemisch resistente und lufttrocknende Harze und Überzüge aus Harnstoff und Phenol, Schutzfarben für Marine und Flugzeuge, Überzüge für Leichtmetalle. — Die „Informationen über Polymerisation“ enthalten die gesamte deutsche Forschung und Entwicklung in der Polymerisations-technik, besonders die Arbeitsweise der IG-Werke in Schkopau, Leverkusen, Ludwigshafen und Hüls, während „Stand der synthetischen Gummi-Forschung und Polymerisation“ spezielles Material über die deutsche Gummiindustrie Ludwigshafen, Hüls, Leverkusen und Hannover enthält. — „Die Verzuckerung von Holz nach dem Bergius-Verfahren in dem Süddeutschen Holzverzuckerungswerk A.G. Regensburg“ beschreibt eine Methode, die mit 60%-Zuckerausbeute, bezogen auf trockenes Holz, arbeitet. „Kristallchemische Forschungen und Glimmer-Synthese“ faßt die Arbeiten von W. Eitel und Mitarbeitern des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silicat-Forschung in Berlin-Dahlem und Ostheim zusammen. Ein Herstellungsverfahren für synth. Glimmer im Laboratoriumsstadium wurde gefunden. K-Mg-Glimmer und Ba-Glimmer wurden in kleinen Schmelztiegeln gewonnen. Zur Züchtung besonders ausgeprägter Kristallformen benutzte man u. a. ein magnetisches Feld, das einen Tiegel in horizontaler Richtung umgab. — „Herstellung von H_2O_2 “ enthält verfahrenstechnische Angaben ab 1935, insbesondere Patente der I.G. Farbenindustrie Frankfurt/M. und die Arbeiten von Pfeleiderer/Ludwigshafen aus den Jahren 1941 bis 1944. — „Die Leichtmetallindustrie in Deutschland“ ist eine Einführung in die Produktionsentwicklung der Al- und Mg-Industrie und die Leichtmetallerzeugung während des Krieges. — Der Bericht „Herstellung eines Phosphat-Düngemittels“ behandelt ein Verfahren der Lurgi-Gesellschaft Frankfurt/M. das durch reduktives Sintern von Phosphat, Na-Sulfat und Braunkohle zu sogenanntem „Lübeck-Phosphat“ führt. — Ein 1042 Seiten starkes Buch unter dem Titel „A Bible of German Syntheses“ stellt die allgemeine Lage der deutschen Textilindustrie dar und bringt mit vielen Diagrammen, Abbildungen und Karten Einzelheiten der Produktion neuer synthetischer Fasern, über die bisher keine anderen Veröffentlichungen vorliegen.

Weiterhin gibt es ausführliche Beschreibungen der Werksanlagen Hüls, die „Developments of Synthetic Fibres in Germany“ (1100 Seiten), Berichte über das neue Agfa-Color-Buntkopierverfahren, über die Polyurethan-disocyanat-Chemie von O. Bayer und über neuere Schädlingsbekämpfungsmittel.

Praktisch wurden in allen chemischen Werken Deutschlands von einiger Bedeutung alle Betriebsverfahren und Forschungsergebnisse photokopiert, die nunmehr im Ausland käuflich zu erwerben sind. Es gibt kein Gebiet der theoretischen und angewandten Chemie, das nicht in zusammenfassenden Refe-

raten behandelt wurde. Für die USA besorgte das die FIAT und für England BIOS (British Intelligence Objectives Subcommittee). Schätzungsweise sind über 1000 derartige Berichte erschienen, die alle käuflich zu erwerben sind.

In Deutschland bereitet die FIAT unter Mitarbeit namhafter deutscher Wissenschaftler die Veröffentlichung der naturwissenschaftlichen und medizinischen Forschung während des Krieges in 84 Bänden von je etwa 250 Seiten vor, von welcher auch eine für die deutschen Leser bestimmte Ausgabe erscheinen wird. — (Chem. Eng. 53, 8; 192/200 [1946]; Text. Wld. 96, 174 [1946]; Der Abend, Berlin, v. 2. 11. 1946).

[W.] (72)

Selen in organischen Verbindungen bestimmen J. D. McCullough, T. W. Campbell u. N. J. Krilanovich durch Verbrennen der Substanz im H_2/O_2 -Strom innerhalb 15 bis 45 Minuten und anschließende jodometrische Titration des gebildeten SeO_2 . Die Titration wird nach Zugabe von KJ in stark schwefelsaurer Lösung mit 0,05 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Genauigkeit: —0,5%. Selenorganische Verbindungen, die Halogen oder Sauerstoff direkt an Selen gebunden halten (R_2SeX_2 , R_2SeO u. ä.), können nach Zugabe von KJ unmittelbar mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei einer Genauigkeit von $\pm 0,3\%$ titriert werden. Aryldiselenide (R_2Se_2) geben in Jodmonochlorid-Lösung, die durch Titration von 1,5 n-KJ mit 12 n-HCl-Lösung hergestellt wird, freies Jod, das mit KJO_3 -Lösung und CCl_4 als Indikator titriert werden kann. Die Genauigkeit dieser Methode ist —1%.

(Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 18, 638/639 [1946]) — (W.) — (80)

Neue Mittel gegen Malaria. In großangelegten Untersuchungen und teilweise als Fortsetzung deutscher Forschungen der letzten 25 Jahre sind in den Vereinigten Staaten 14000 Verbindungen, von denen 5—7000 für diesen Zweck synthetisiert wurden, auf ihre Wirksamkeit gegen Malaria erprobt worden. Von 100 Verbindungen, von denen man Erfolge für die menschliche Anwendung erhoffte, blieben nach den Versuchen 10 aktive Mittel übrig. Eine wichtige Erkenntnis der Arbeit ist es, daß nicht nur Verbindungen vom Chinolin-Typ wie Chinin, Plasmochin und Atebrin geeignet sind, wie man bisher annahm. Als die besten Heilmittel werden bezeichnet: 6-Methoxy-8-(5'-isopropylaminopentylamino)-Chinolin, 6-Methoxy-8-(4'-isopropylamino-1-methylbutylamino)-Chinolin und 4,8-Isopropylamino-1-methylbutylamino-5,6-Dimethoxy-chinolin. Sie sollen Plasmochin übertreffen. Folgende Verbindungen werden für bessere Bekämpfungsmittel als Atebrin gehalten: 7-Chlor-4-(3'-diäthylamino-2-hydroxypropylamino)-Chinolin, 4-(7-Chlor-4-chinolylamino)- α -Diäthylamino-o-Cresol und 7-Chlor-4-(4'-Diäthylamino-1-Methylbutylamino)-Chinolin; das letztere wurde in Deutschland entwickelt, seine Wirksamkeit wurde aber nicht richtig erkannt. Die pharmakologische und klinische Erprobung wird noch durchgeführt.

(Ind. Engng. Chem., ind. Edit., 38, 4; 8/10. [1946]). W. (81)

Die quantitative Abscheidung von Strontium bei Mineralanalysen, insbesondere von kleinen und unwägbaren Mengen des radioaktiven Sr-Isotops 87 zur Altersbestimmung geologischer Erdperioden nach O. Hahn, F. Straßmann n. E. Wallug¹), untersuchte L. Gerhardt. Das Sr wurde zusammen mit Ba als Sulfat gefällt und die Aktivität im Niederschlag und im Filtrat mit dem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die Untersuchung der Mischkristallbildung zwischen Ba- und Sr-Sulfat (68 mg Ba neben unwägbarer Menge Sr) ohne Zusatz weiterer Ionen und unter Variation der Fällungsbedingungen mit H_2SO_4 ergab, daß Sr nur dann quantitativ abgeschieden ist, wenn auch alles Ba gefällt wird. Wenn das nicht der Fall ist, so wird prozentual sehr viel weniger Sr als Ba gefällt. Bei der Mineralverarbeitung treten jedoch eine Fülle anderer Ionen auf, insbesondere HCl, die sich zur Abscheidung der Kieselsäure meist nicht vermeiden lassen. Eine Meßreihe unter den Bedingungen der Praxis zeigte, daß auch bei mehrmaliger Zugabe von Ba-Jonen keine quantitative Sr-Fällung mit H_2SO_4 erreicht werden kann, wenn eine starke Chlor-Ionen-Konzentration vorliegt. Die Gegenwart anderer Ionen scheint die Löslichkeit des SrSO_4 nicht so stark zu beeinflussen. Es wird empfohlen, HCl durch Abrauen mit H_2SO_4 zu entfernen. — (Naturwiss. 33, 56/58 [1946]). — W. (82)

Ein Umlagerungsprodukt des Colchicins, das sog. Lumicolchicin, wurde von R. Grewe aus mit ultraviolettem Licht bestrahlter Colchicin-Lösung isoliert. Es hat dieselbe Summenformel wie Colchicin mit 4 Methoxyl-Gruppen ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}$) und besteht aus farblosen Nadeln, die sich oberhalb 220° C zer-

¹⁾ Naturwiss. 25, 189 [1937].