

## Wissenschaftliche Tagung der Chemiedozenten der sowjetisch besetzten Zone Deutschlands vom 21.—23. Mai 1947 in Berlin

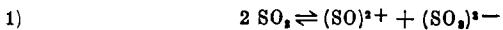
Mit Genehmigung der sowjetischen Militäradministration in Karlshorst und mit ideeller und materieller Unterstützung der Zentralverwaltung für Volksbildung in der sowjetisch besetzten Zone Deutschlands fand in Berlin eine wissenschaftliche Tagung der Hochschulchemiker der Ostzone Deutschlands statt. In Besprechungen der Institutedirektoren wurde beschlossen, die Genehmigung zur Gründung einer Chemischen Gesellschaft in der Ostzone Deutschlands einzuholen, deren erste Aufgabe es sein soll, den Zusammenschluß mit den entsprechenden Vereinigungen in den westlichen Zonen Deutschlands herzuführen. Professor Bonhoeffer wurde gebeten, alle Vorbereitungen für das Wiederaufleben der „Chemischen Gesellschaft“ zu treffen und die Verhandlungen mit den zuständigen Behörden durchzuführen. Er wurde einstimmig gebeten, das Amt des ersten Vorsitzenden zu übernehmen. Außerdem wurde beschlossen, nach spätestens einem Jahr wieder eine wissenschaftliche Tagung, wahrscheinlich in Rostock, abzuhalten.

### Mittwoch Vormittag:

Vorsitzender: G. Rienäcker.

G. JANDER, Greifswald: Über das Verhalten der Amine in flüssigem Schwefeldioxyd.

Vortr. umreißt das Gebiet der „wasserähnlichen“ Lösungsmittel [ $\text{H}(\text{NH}_2)$ ;  $\text{H}(\text{F})$ ;  $\text{H}(\text{SH})$ ; flüssiges Jod, Acetanhydrid u. a. m.] und geht sodann speziell auf das flüssige  $\text{SO}_2$  ein. In Lösungssystemen mit flüssigem Schwefeldioxyd finden ganz ähnliche wie in Wasser, der Neutralisation analoge Umsetzungen und Solvatbildungen statt, ferner tritt die Erscheinung der Amphoterie und der Solvolyse auf. Alle diese Reaktionen, bei denen entweder die Molekeln des Solvens gebildet wird oder aber in Wechselwirkung mit den Molekülen der gelösten Substanz tritt, lassen sich dadurch erklären, daß die reine flüssige Schwefeldioxyd zu einem geringen Teil dissoziiert vorliegt, nach dem Schema:

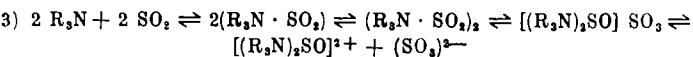


Man bezeichnet daher in absoluten Schwefeldioxyd-Lösungen Substanzen, welche  $(\text{SO})^{2+}$ -Ionen abspalten können, als „Säureanaloge“, die Sulfite dagegen als „Basenanaloge“.

Die Amine sind nun wie im Wasser auch in flüssigem Schwefeldioxyd potentielle Elektrolyte. Solche Auflösungen sehen mehr oder weniger gelb bis braun gefärbt aus und leiten den elektrischen Strom. Dieses elektrische Leitvermögen führt Walden auf die Bildung doppelt positiv geladener Amin-Kationen und zweifach negativ geladener  $\text{SO}_3^{2-}$ -Anionen zurück; dagegen sprechen sich die Engländer Bateman, Hughes und Ingold für die Bildung folgender Verbindung aus:



Da aber in derartigen Lösungen niemals die Ionen der Sulfoxidsäure gefunden worden sind, dagegen Sulfitionen in ganz bestimmtem konstantem Verhältnis zur Menge des aufgelösten Amins nachgewiesen wurden, muß die Reaktion der Amine mit dem Solvens wohl analog korrespondierenden Vorgängen in Wasser folgendermaßen formuliert werden:



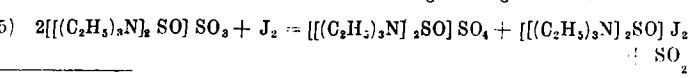
sie führt also zu Thionyldiammoniumsulfiten, welche basenaloge Eigenschaften besitzen müssen. Die Existenz dieser Verbindungen in Lösung konnte bewiesen werden<sup>1)</sup>.

Versetzt man eine Auflösung von Kaliumbromid mit einer Lösung von Amin in flüssigem Schwefeldioxyd, so entstehen Niederschläge von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , dem Solvat des Kaliumsulfits, und zwar entsprechend der Menge des zugegebenen Amins



Diese Erscheinung kann nur so erklärt werden, daß durch die Anwesenheit des Amins Sulfitionen erzeugt werden, welche schwerlösliches Kaliumdisulfat aussäubern.

Auch das Verhalten von Jod in flüssigem Schwefeldioxyd gegenüber Aminen beweist eindeutig, daß auf 2 Mol Amin 1 Mol  $(\text{SO}_3)^{2-}$ -Ion gebildet wird. Jod ist etwas löslich in flüssigem Schwefeldioxyd und wirkt nicht oxydierend auf das reine Solvens. Erhöht man jedoch die Sulfitionenkonzentration der Lösung gegenüber derjenigen des reinen Schwefeldioxys, so wird das Jod reduziert und die Lösung entfärbt sich. Diese Reaktion tritt ein, wenn man zu einer Auflösung von Jod in Schwefeldioxyd Triäthylamin in Toluol gelöst hinzugibt. Die Reduktion läßt sich konduktometrisch verfolgen und gehorcht der Formel:

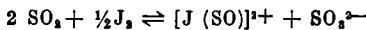


<sup>1)</sup> Dissertation W. Behne, Greifswald 1945.

Endlich kann man mit den Thionyldiammoniumsulfiten und säureanalogen Thionyldioxyden neutralisationsähnliche Umsetzungen durchführen.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, Thionyldiammonium-Verbindungen in fester Form zu isolieren. Da das angeführte Gleichgewicht (3) weitgehend nach links vorgeschoben zu sein scheint — wie aus Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht — hat man lediglich die Solvate der Amine präparativ darstellen können, welche weiß oder gelblich gefärbt und seit längerer Zeit bekannt sind. Die Thionyldiammoniumsalze dürften nach ihrem ganzen Aufbau sehr labil, wärme- und feuchtigkeitsempfindlich sein, so daß ihre Darstellung nur bei tiefen Temperaturen und mit verfeinerten Methoden möglich sein wird.

Aussprache: Thilo, Berlin: Sind die Kristallstrukturen der  $\text{SO}_3$ -Solvate der Amine bekannt? Kordes, Jena: Wie muß man sich raumchemisch den Bau eines Kations vom Typus z. B.  $[(\text{R}_3\text{N})_2\text{SO}]^{2+}$  vorstellen? Ist eine geschlossene Atomgruppe  $\text{SO}$  von 2  $\text{R}_3\text{N}$ -Gruppen umgeben oder aber betätigt hier ein Zentral-Atom S die Koordinationszahl 3? Wahrscheinlich dürfte doch wohl die erstere Deutung sein. Staude, Leipzig: Hat sich die Konzentration der  $\text{SO}_3$ - und  $\text{SO}_2$ -Ionen bestimmen lassen? Da nach den Versuchen J., mit flüssigem  $\text{SO}_2$  nicht reagiert, hält er ein Gleichgewicht  $2 \text{SO}_2 = \text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_2^{2-}$  für unwahrscheinlich, zumal bei Auflösung der Amine in flüssigem  $\text{SO}_2$ , das entstehende  $\text{SO}_3$  mit dem  $\text{J}_2$  reagiert. Die Annahme einer Schwelle, unterhalb der eine Reaktion überhaupt nicht stattfindet, ist nicht zu begründen. Wolf, Leipzig: weist darauf hin, daß die Nichtoxydierbarkeit des auf Grund eines Gleichgewichtes  $2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_2^{2-}$  in absolut wasserfreiem flüssigem Schwefeldioxyd auf zunehmenden Sulfitions durch Jod vielleicht auf eine abweichende Kinetik der Reaktion zwischen Sulfit und Jod in diesem Milieu hindeutet oder daß Jod in flüssigem Schwefeldioxyd vielleicht komplex stabilisiert vorliegen könnte, etwa nach Art des folgenden Gleichgewichts:



Stranski, Berlin: Kennt man die spezifische Leitfähigkeit des reinen  $\text{SO}_2$ ?

Rienäcker, Rostock: Besteht nicht die Möglichkeit, die präparativ gesuchten und noch nicht erhaltenen Thionylverbindungen durch Ausfällung, z. B. mit Perchloraten, zu isolieren? Falls es mit irgendwelchen Anionen gelingen sollte, diese Verbindungen in unlöslicher Form zu erhalten, müßte doch die Isolierung und Charakterisierung dieser wenig beständigen Verbindungen leichter sein.

Jahr, Berlin: Nachdem nunmehr eine größere Zahl wasserähnlicher Lösungsmittel untersucht worden sind, erscheint es zweckmäßig, für die Säuren und Basen eine neue, umfassendere Definition zu geben, die diejenigen von Brönsted zwar miteinbezieht, aber noch umfassender ist, weil sie auch auf Lösungsmittel ausgedehnt werden kann, bei denen ein Protonenaustausch nicht stattfinden kann wie im Schwefeldioxyd. Eine Säure ist ein Stoff, der in wasserähnlichen Lösungsmitteln Kationen abdissoziert, die mit denen des Lösungsmittels identisch sind, eine Base ein Stoff, der die gleichen Anionen liefert wie das Lösungsmittel. Rienäcker, Rostock stimmt dem zu. Vortr.: Die spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxys beträgt nach den bisherigen Messungen bei  $0^\circ 1 \cdot 10^{-7}$  rez. Ohm. Kristallstrukturen der Solvate von Aminen wurden, soweit uns bekannt, noch nicht untersucht. Das Thionyldiammoniumkation in Lösung dürfte ein durch Amin solvatisiertes Thionylion sein. Die Reduktion des Jods in flüssigem Schwefeldioxyd muß in ähnlicher Weise von der Sulfitionenkonzentration abhängig sein, wie die Reduktion des Jods in Wasser durch arsenige Säure von der OH-Ionenkonzentration. Den Bemerkungen und Vorschlägen der Herren Jahr und Rienäcker darf man unbedingt positiv gegenüberstehen. Das ist auch bereits in vielen Arbeiten geschehen, jedoch ist es wohl nötig, den Fragenkomplex einer allgemeinen Diskussion zu unterbreiten.

H. SCHMIDT, Greifswald: Solvolyseerscheinungen in Acetanhydrid (Darstellung von Germanium- und Zinn-Tetraacetaten).

Vgl. die ausführliche Arbeit in diesem Heft der Ztschr.

K. WIECHERT, Greifswald: Fluorwasserstoff als Lösungsmittel.

Es werden die anormale Dissoziation und die Umsetzungen einiger Klassen von organischen Verbindungen in wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff behandelt. Trimerer Form- und Acetaldehyd werden zum monomeren depolymerisiert, in stärker konz. Lösung wird Formaldehyd zu einem fluor-haltigen Polyoxymethylen polymerisiert. Acetaldehyd erleidet Aldolkondensation und Wasserabspaltung zum Crotonaldehyd. Einfache aliphatische Ketone, Acetophenon und Cyclohexanon spalten Wasser ab und ergeben augenscheinlich nebeneinander Verbindungen vom Typ des Mesityloxyd, Mesitylen und Phoron. Rein aromatische Ketone und Aldehyde werden durch wasserfreien flüssigen Fluorwasserstoff nicht verändert. Acetylacetone liegt bei starker Verdünnung vorwiegend als Enol vor, in einer 10%igen Lösung wurden jedoch 70% als Keto-Verbindung aufgefunden. Acetylacetone reagiert in seiner Ketoform zu

Dimethylfuran. Es konnte nachgewiesen werden, daß im Gegensatz zu den anderen Phenolen Resorcin und Phloroglucin in der Carbonyl-Form vorliegen und das p-Nitrophenylhydrazone des Phloroglucins sowie die Ketoform des Resorcins aus Fluorwasserstoff isoliert werden. Phenylester werden in die p-Oxyarylketone umgelagert.

**Aussprache:** Thilo, Berlin: Geht aus den Messungen hervor, in welche Ionen die wasserfreie flüssige Säure dissoziiert? **Vortr.:** Ob die Flußsäure ausschließlich nach dem System  $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$  dissoziiert oder ob daneben nicht  $\text{H}$  bzw.  $\text{HF}_2^-$  vorliegen, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden, da bisher keine Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten und Überführungszahlen vorliegen. Chomse, Berlin: Bei den Schwierigkeiten apparativer Art, die durch den Mangel an Platingeräten eingetreten sind, haben sich Bernsteingeräte beim Arbeiten mit Fluorwasserstoff vorzüglich bewährt. **Vortr.:** Auf ihre Eignung als Gefäßmaterial für das Arbeiten mit völlig wasserfreiem Fluorwasserstoff wurden zahlreiche Kunststoffe untersucht. Am beständigen sind die Polystyrole, Igelit, Oppanol, Astralon, Chlorkautschuk. Phenol-Formaldehyd-Harze sind durchweg wenig geeignet, da sie sich verfärbten und rissig werden. Stranski, Berlin: Sind Wanderungsgeschwindigkeiten und Überführungszahlen von wasserfreiem Fluorwasserstoff gemessen? **Vortr.:** Apparative Schwierigkeiten wegen bisher nicht.

#### H. CHOMSE, Berlin: Über die Phosphoreszenz des Phosphorpanoxyds

Phosphorpanoxid zeigt nach Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge ein grünliches Nachleuchten. Bisher wurde diese Lumineszenzfähigkeit als Eigenschaft des reinen Phosphorpanoxyds angesehen. Es gelang jedoch, aus Handelspräparaten sowohl als auch solchem Phosphorpanoxid, das durch Verbrennen von farblosem oder rotem Phosphor hergestellt wurde, durch mehrmalige, aufeinander folgende, vorsichtige Sublimation als Endprodukt nichtleuchtende Phosphorpanoxydpräparate zu erhalten. Diese nichtleuchtenden Präparate konnten dadurch aktiviert werden, daß sie neuerdings gemeinsam mit Spuren kondensiert cyclischer Kohlenwasserstoffe oder Aeridin gleichzeitig sublimiert wurden. Die so erhaltenen Präparate zeigen hinsichtlich ihrer Phosphoreszenz die gleichen Eigenschaften wie die, die bisher als „rein“ betrachtet wurden. Es gelingt darüber hinaus, noch heller nachleuchtende Präparate zu gewinnen. Die Phosphoreszenz des „reinen“ Phosphorpanoxydes ist also auf geringe Spuren eines Gehaltes an organischen Stoffen zurückzuführen. In Übereinstimmung damit konnte in den Handelspräparaten sowie in den entsprechenden synthetischen, mikrochemisch die Anwesenheit von Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Vermutlich bleiben vom Herstellungsprozeß des Phosphors herrührende Spuren bestimmter organischer Stoffe in Form sehr beständiger hochkondensierter cyclischer Systeme zu einem Teil auch bei der nachfolgenden Oxydation erhalten und werden als Aktivatoren bei der Kondensation der Dämpfe in das Panoxyd eingebaut. Die große Affinität des Phosphors zum Sauerstoff sowie die praktisch völlige Abwesenheit von Wasserdampfspuren mögen an dieser zunächst nicht vermutbaren Stabilität geeigneter organischer Stoffe bei der Verbrennung maßgeblich beteiligt sein. Eine Bestätigung kann z. B. auch ferner in der bekannten Tatsache erblickt werden, daß Kohlenoxyd, das normaler Weise leicht verbrannt werden kann, nicht brennt, wenn die Gase vorher vermittelst Phosphorpanoxid weitestgehend von Wasserspuren befreit werden.

**Aussprache:** Wolf, Leipzig: weist darauf hin, daß erfahrungsgemäß bei der Ultrareindarstellung von Metallen und Nichtmetallen in sehr vielen Fällen die Entfernung geringer Reste von Kohlenoxyd außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. Bei der Zerstäubung und Prüfung selbst äußerst reiner Proben im Hochvacuum ist Kohlenoxyd fast immer spektroskopisch (CO-Banden) noch nachweisbar. Es wird angeregt zu untersuchen, ob höchst gereinigtes nicht nachleuchtendes Phosphorpanoxid unter geringen Kohlenoxyddrucken erneut zum Nachleuchten gebracht werden kann. **Vortr.:** Für die Eignung als Aktivator ist die Konstitution des im Grundmaterial fixierten Stoffes nicht ohne Bedeutung. Versuche zur Darstellung von Organophosphoren mit Kohlenoxyd als Aktivator sind m. W. bisher nicht beschrieben. Wir werden aber dieses System untersuchen. **Franck, Leipzig:** Für die Herkunft der kohlenstoffhaltigen Verunreinigung im Phosphorpanoxid ist nicht nur der bei der Gewinnung von Phosphorpanoxid benutzte Koks in Betracht zu ziehen. Da Phosphorite als Rohstoff dienen und diese biogener Herkunft sind, so können vielleicht auch bereits im Rohphosphat enthaltene Verunreinigungen die Ursache des Nachleuchtens sein. **Vortr.:** Das ist richtig; Koks als Quelle organischer Aktivatoren wurde hier als Beispiel erwähnt. Über die Lumineszenz synthetischer Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial, die in der Natur als biogene Mineralien vorkommen, konnte schon früher berichtet werden. **Kordes, Jena:** Für das Auftreten des Nachleuchtens sind evtl. auch Gitterstörungen durch Polymeric-Erscheinung in Betracht zu ziehen, ähnlich wie etwa Schleede das Nachleuchten bei Zinksulfid zu erklären versucht. **Vortr.:** Die Annahme Schleedes, daß die Struktur des „Blendekontaktzwillings“ als Zwischenstruktur der Formen Wurtzit und Blende beim Zinksulfid luminogen wirkt, wurde von ihm selbst später zu Gunsten der Vorstellung aufgegeben, daß ein Überschuß von Zinkatomen bzw. Fehlen von Schwefelatomen im Gitter die Lumineszenz hervorruft. Ob die auch im Hinblick auf die verschiedenen

möglichen Modifikationen des Phosphorpanoxyds interessante Frage zutrifft sein mag, konnte bisher wegen des Fehlens der notwendigen apparativen Hilfsmittel nicht untersucht werden. **Stransky, Berlin:** Es würde sich auch beim Phosphorpanoxyd empfehlen, große Krystalle zu züchten und gleichzeitig die elektrischen Leitfähigkeiten zu messen. **Vortr.:** Die Züchtung großer Krystalle macht keine Schwierigkeiten, leider mußten aber die vorgeschlagenen Messungen bisher ebenfalls wegen Fehlens der erforderlichen Hilfsmittel unterbleiben. **Zedlitz, Leipzig:** Vom Standpunkt der Kautzkyschen Arbeiten über die Phosphoreszenz von Adsorbaten organischer Moleküle können zwei ergänzende Aussagen gemacht werden über die das Phosphorpanoxyd verunreinigenden organischen Stoffe. Diese müssen als Molekellassoziate vorliegen und außerdem vor Sauerstoff geschützt eingebaut sein. Vermutlich sublimieren die fraglichen organischen Verunreinigungen bei der Sublimation des Phosphorpanoxyds als Assoziate mit. **Vortr.:** Der hier vermutete Zusammenhang zwischen den Adsorbatphosphoren Kautzky, die nur phosphoreszieren, wenn sie ihre Anregungsenergie nicht zur Aktivierung von Sauerstoff abgeben müssen, und den unabhängig von der Gegenwart von Sauerstoff leuchtenden Organophosphoren wurde von mir an den typischsten Systemen dieser Art, den Borsäure-Phosphoren Tiedes, in einer vor dem Kriege veröffentlichten Untersuchung nachgewiesen. **Thilo:** wirkt reiner Kohlenstoff in Form von Ruß oder Graphit auch aktivierend? **Vortr.:** Bei einfacher Mischung der Komponenten sind Phosphore nicht zu erhalten. Ob reiner Kohlenstoff aktivierend wirken kann, ließe sich nur durch Versuche ermitteln, bei denen diesem in Dampfform Gelegenheit zum Einbau in das Panoxyd gegeben würde. Bis auf weiteres besteht wohl keine Hoffnung, hier derartige Versuche durchführen zu können.

#### W. MENZEL, Berlin: Über elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus organischen Lösungen

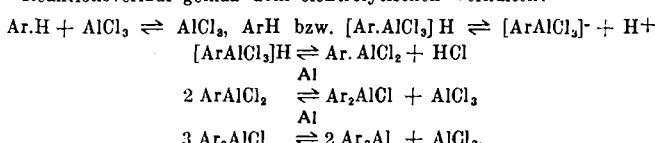
Neben der Erzeugung von Aluminium-Überzügen auf galvanischem Wege hat die Regenerierung von Aluminium aus Aluminium-Schrott größtes Interesse. Die zahlreichen Versuche, Aluminium aus wässrigen Lösungen seiner einfachen bzw. Doppelsalze elektrolytisch abzuschieden, haben gezeigt, daß dies nicht möglich ist. Auch die Elektrolyse anorganischer und organischer Aluminiumsalze in organischen Medien führte zu keinem praktischen Erfolg.

Jedoch zeigte sich, daß gemischte metallorganische Aluminium-Verbindungen der Art  $R\text{AlX}_2$  bzw.  $R_2\text{AlX}$  ( $R = \text{org. Rest, } X = \text{Halogen}$ ) geeignet waren. Bei allen bisher angegebenen Verfahren, bei denen Aluminium in nennenswerter Menge aus gewissen organischen Medien, z. B. aus Lösungen von Aluminiumsalzen in geeigneten organischen Flüssigkeiten oder aus organischen Komplexverbindungen von flüssiger Beschaffenheit abgeschieden werden konnte, liegen wohl metallorganische Aluminium-Verbindungen\*) vor.

Entsprechende Bäder ließen sich in sehr einfacher Weise durch Umsetzung von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit aromatischen oder auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen gewinnen. Man läßt die Umsetzung des Aluminiumhalogenids mit dem Kohlenwasserstoff in der Wärme bis zur Beendigung einer Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung und Abscheidung eines rotbraunen Öles vor sich gehen, welches durch Kochen mit metallischem Aluminium nachbehandelt wird. Diese Badflüssigkeiten zeigen gute elektrische Leitfähigkeit (System Benzol/ $\text{AlCl}_3/\text{Al}$ :  $k_{40} = 2,28 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{80} = 8,20 \cdot 10^{-3}$ ; System Toluol/ $\text{AlCl}_3/\text{Al}$ :  $k_{20} = 3,22 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{100} = 9,74 \cdot 10^{-3}$ ; System Xylool/ $\text{AlCl}_3/\text{Al}$ :  $k_{40} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{100} = 4,68 \cdot 10^{-3}$ ; System Propylen/ $\text{AlCl}_3/\text{Al}$ :  $k_{40} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_{80} = 5,55 \cdot 10^{-3}$ ), und bei Verwendung einer Aluminiumanode wird aus ihnen metallisches Aluminium in fein krystalliner und fest anhaftender Form abgeschieden. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit sind die Bäder gut haltbar\*).

Optimale Badtemperatur ca.  $100^\circ\text{C}$ : Stromausbeuten bis zu 70% (Mit Rührkathoden 95%). Die Stromdichten  $0,750 - 1 \text{ Amp./dm}^2$  bei Badspannungen von  $2,5 - 4$  Volt. Auch bei Vorlegierungen aus 60% Al und 40% Si, anstelle von Reinaluminium als Anoden waren die Elektrolysenbedingungen sehr günstig und die Aluminium-Abscheidungen gut.

Reaktionsverlauf gemäß dem elektrolytischen Verhalten:

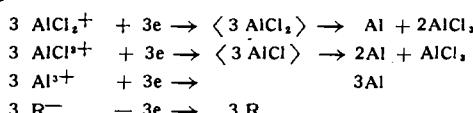


wobei die beiden letzten Reaktionen durch den Umstand begünstigt werden, daß das entstehende Aluminiumchlorid mit überschüssigem Kohlenwasserstoff weiter reagieren kann. Die Reaktionsprodukte befinden sich also alle mit den Ausgangsstoffen in einem Gleichgewicht. Weitere Aufschlüsse über die Reaktionsweise wurden aus Überführungsversuchen erhalten. Bei den Reaktionsprodukten, die nicht mit metallischem Aluminium nachbehandelt und zur elektrolytischen Abscheidung noch nicht geeignet waren, dissoziert der in erster Phase gebildete Aryl-Aluminiumchlorid-Chlorwasserstoff-Komplex in die Ionen  $[\text{ArAlCl}_3]^-$  und  $\text{H}^+$ , der das Aluminium enthaltende Komplexrest wurde zur Anode geführt und Wasserstoff an der Kathode entladen: Grundlegend

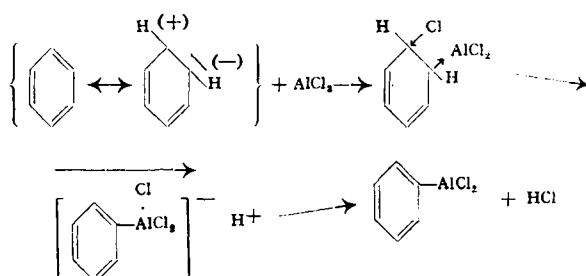
\* Vgl. hierzu Keyes u. Swann jun., Metal. Ind. [London] 37, 36 [1930]; Amer. Pat. 1,939,397; Blue u. Mathers, Trans. elektrochem. Soc. 65, 339 [1934]; 69, 519 [1936]; Metal. Ind. [London] 44, 565 [1934]; 49, 115 [1936]; Scheibler u. Menzel, DRP 694 738 [1939]; 721 201 [1940].  
† Scheibler u. Menzel, Franz. Pat. 875 134 [1941]; Schwz. Pat. 227 359 [1941].

ändern sich die Verhältnisse in Badflüssigkeiten, die mit metallischem Aluminium nachbehandelt oder die längere Zeit mit einer Aluminumanode elektrolysiert sind. Durch Einwirkung metallischen Aluminiums tritt eine Ionenumladung ein; der Aluminium enthaltende Bestandteil wird zur Kathode geführt und dort zu metallischem Aluminium entladen.

#### Vorgänge an der Kathode:



Diese Ergebnisse geben auch Aufschluß über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftschen Reaktion. Zweifellos übt das Aluminiumchlorid einen Einfluß auf den Kohlenwasserstoff aus und tritt mit diesem in Reaktion. An die polare Grenzform, eine der möglichen mesomeren Grenzordnungen des aromatischen Systems, lagert sich ein Chloratom des Aluminiumchlorids anionoid, der Rest kationoid an:



Bei der Wiederherstellung des aromatischen, d. h. des energieärmsten Zustandes spaltet sich Chlorwasserstoff ab, wobei dann die metallorganische Verbindung, in diesem Falle Phenylaluminumdichlorid, gebildet wird. Als Zwischenphase wird das anionoid angelagerte Chloratom vorerst zum  $\text{AlCl}_2^-$ -Rest hingezogen, wobei sich dann das Wasserstoffatom von dem aromatischen Kern als Proton ablöst, so daß zunächst die Phenylaluminumchlorid-Chlorwasserstoffsäure entsteht. Hieraus spaltet sich dann beim Erwärmen oder unter Einwirkung von metallischem Aluminium Chlorwasserstoff ab, worauf sich das Arylaluminum-dichlorid bildet. Bei der Friedel-Craftschen Reaktion kann nun die so gebildete reaktionsfähige metallorganische Aluminium-Verbindung mit den anderen Reaktionspartnern reagieren und zwar derart, daß das Halogenatom vom Alkyl- bzw. Acylhalogenid an das Aluminiumatom tritt; es bildet sich jetzt die von verschiedenen Forschern angenommene „ternäre“ Verbindung ( $\text{ArAlCl}_3$ ) R (R = Alkyl, Acyl) aus den drei Komponenten, deren Vereinigung in einer Moleköl als erste allgemeine Bedingung einer Umsetzungsmöglichkeit angesehen wird und die leicht Aluminiumchlorid abspaltet, wodurch dieses wieder für eine neue Umsetzung zur Verfügung steht.

**Aussprache:** Fischer, Berlin: Manche beobachtete Erscheinungen sprechen für eine Wirkung von Wasser als einer von vornherein niemals völlig entfernbaren Verunreinigung, welche hydrolytisch Salzsäure abspaltet. Das gilt für die Wasserstoffentwicklung bei Elektrolysebeginn und die gleichzeitig vermehrte anodische Auflösung von Aluminium. Die günstige Wirkung einer Nachbehandlung mit metallischem Aluminium könnte, wenigstens zum Teil wohl auch auf eine Beseitigung der Salzsäure zurückgeführt werden. **Vortr.:** Die Nachbehandlung der Badflüssigkeit mit metallischem Aluminium ist schon deshalb notwendig, um den bei der Umsetzung freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden, damit das Gleichgewicht weiter in Richtung auf die Bildung der metallorganischen Verbindung verschoben wird. **Fischer, Berlin:** Das technische elektrolytische Raffinationsverfahren von Aluminiumchlorid-Alkalichlorid-Schmelzen (bei etwa 150°C) mußte wegen zu geringer Stromdichte und zu großer Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Elektrolyten (störender hermetischer Abschluß) wieder aufgegeben werden. Welche Vorteile könnte die neue Arbeitsweise bringen? **Vortr.:** Dieser Elektrolyt besteht auch bei gewöhnlicher Temperatur aus flüssigen Reaktionsprodukten, im Gegensatz zu den Schmelzen. Zum Schutze gegen äußere Einflüsse können die Bäder mit indifferenten Kohlenwasserstoffen, die sich mit der Badflüssigkeit nicht mischen, überschichtet werden.

#### Mittwoch Nachmittag:

Vorsitzender: E. Kordes.

G. RIENÄCKER, Rostock: Die Para-Wasserstoff-Umwandlung an Platin-Kupfer-Mischkatalysatoren. (Gemeinsam mit B. Sarry).

In früheren Arbeiten über die Hydrierung des Äthylen und über die Dehydrierung des Ameisensäuredampfes an Kupfer-, Nickel-, Kupfer-Palladium- und Kupfer-Platin-Mischkatalysatoren war festgestellt worden<sup>4)</sup>, daß eine Additivität der katalytischen Wirksamkeit der Komponenten in den Mischkristallen nicht auftritt, sondern daß jeweils ein Legierungspartner einer ganzen Reihe benachbarter Legierungen seine katalytischen Eigenschaften aufprägt. So ließen sich in jeder Legierungsreihe meist zwei Legierungsgruppen ver-

<sup>4)</sup> G. Rienäcker, Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 805 [1941].

schiedener katalytischer Wirksamkeit erkennen mit einem mehr oder weniger ausgeprägten Wirksamkeitsprung zwischen den Gruppen.

Um festzustellen, ob die früher aufgefundenen Ergebnisse allgemeiner Natur sind, wurde die Umwandlung des Parawasserstoffs untersucht. Ferner konnte damit die Frage beantwortet werden, ob die katalytische Beeinflussung von Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen durch derartige Metallkatalysatoren im wesentlichen in einer Aktivierung des Wasserstoffs besteht. Die Versuchsmethodik und die verwendete Apparatur werden beschrieben. Die Ergebnisse der Messung der Para-Wasserstoff-Umwandlung an Platin-Kupfer-Legierungen zeigen die gleichen Erscheinungen, wie sie z. B. auch bei der Äthylenhydrierung beobachtet worden sind: Platin und die Legierungen bis herunter zu 16 At.-% Pt sind gleich aktiv, Kupfer und kupferreiche Legierungen inaktiv. Ferner wurde ein Einfluß des Ordnungszustandes der Atome in einigen Mischkristallen aufgefunden; analog den früheren Ergebnissen verläuft die Reaktion an Mischkristallen mit geordneter Atomverteilung mit geringerer Aktivierungsenergie als an solchen mit statistischer Atomverteilung. — Aus der völligen Analogie des Verhaltens dieser Mischkatalysatoren gegenüber der Äthylenhydrierung und der Para-Wasserstoff-Umwandlung wird geschlossen, daß bei der Hydrierung eine Aktivierung der Wasserstoffmoleköl durch den Metallkatalysator eintritt. Bemerkenswert ist, daß die gleichen Katalysatoren die Äthylenhydrierung bei tieferen Temperaturen katalysieren als die Para-Wasserstoff-Umwandlung.

**Aussprache:** Thilo, Berlin: Ist für die p-OH<sub>2</sub>-Umwandlung tatsächlich eine Aufspaltung der H<sub>2</sub>-Moleköl in die Atome notwendig? **Vortr.:** Ich gebe nur die Ansicht von Bonhoeffer und Farkas wieder, nach der die Umwandlung bei höheren Temperaturen an Metallen über eine solche Aufspaltung geht. **Kordes, Jena:** Ist eine Abhängigkeit der Aktivität der Mischkristalle von ihrer Vorbehandlung (mechanische Kalt- oder Warmbehandlung) oder von der geordneten bzw. ungeordneten Atomverteilung im Gitter festgestellt worden? **Vortr.:** Die Atomverteilung ist von starkem Einfluß auf die Aktivierungsenergie; an den Legierungen Cu<sub>x</sub>Pt und CuPt im geordneten Zustand verläuft die Reaktion mit wesentlich geringerer Aktivierungsenergie als im ungeordneten Zustand. Das entspricht völlig unseren Beobachtungen des HCOOH-Zerfalls an Gu-Au-, Gu-Pd und Cu-Pt-Legierungen. Der Einfluß mechanischer Bearbeitung wurde hier nicht untersucht; wir untersuchten aber früher solche Einflüsse an Nickelmetall. **Kordes, Jena:** Die vorgeführten Kurven erinnern sehr an die Tammanschen Resistenzgrenzen. Lassen sich die hier gemachten Beobachtungen im Sinne Tammans deuten? **Vortr.:** Eine direkte Beziehung zu den im übrigen sehr umstrittenen Tammanschen Resistenzgrenzen hat sich bisher nicht auffinden lassen. **Chomse, Berlin:** Sind auch die Gefäßwände zu katalytischen Wirkungen bei der Para-Wasserstoffentwicklung befähigt? **Vortr.:** Das verwandte Quarzrohr war selbst bei der Versuchstemperatur katalytisch unwirksam. **Stranski, Berlin:** Hat man sich ein genaueres Bild über den örtlichen Ablauf der Reaktionen an der Oberfläche der Mischkristalle gemacht? **Vortr.:** Noch nicht. Wir haben uns nur durch besondere Untersuchungen, die auch schon veröffentlicht sind, früher Gewißheit verschafft, daß die Zusammensetzung der Oberfläche der gesamten analytischen Zusammensetzung der Legierung einigermaßen entspricht.

**HELLMUT FISCHER, Berlin:** Zur Entstehung von Bauelementen elektrolytisch gewachsener Metallkristalle.

Elektrolytisch gewachsene Metallkristalle unterscheiden sich von nicht elektrolytisch kristallisierten durch einen größeren Variationsbereich der Dicke ihrer Wachstumsschichten ( $10^{-1} \dots 10^{-3}$ , gegen etwa  $10^{-3} \dots 10^{-4}$  mm). Verantwortlich ist dafür bei der „Elektrokristallisation“ offenbar in erster Linie der Einfluß des elektrischen Feldes und das Wachsen des Metallkristalls in einem durchaus artfremden Milieu von Ionen, Dipolen und neutralen Molekülen. Es wird eine Modellvorstellung der Entstehung von Wachstumsschichten bei der Elektrokristallisation entwickelt und ihre Brauchbarkeit an bisher bekannten Erfahrungstatsachen bestätigt.

Danach entsteht die Wachstumsschicht in zwei Abschnitten: zunächst bildet sich durch fortgesetzte Übereinanderlagerung von Atomschichten eine Stufe aus, bis die weitere Auflagerung infolge Passivierung der obersten Atomschicht aufhört. Nun mehr scheiden sich die Metallkationen an den seitlichen Begrenzungsfächeln der Stufe ab. Dies geschieht solange, bis die zeitweilig passive Oberfläche der Wachstumsschicht (reaktivierbare Fläche) wieder aktiv geworden ist. Dann kann sich auf ihr eine neue Wachstumsschicht in gleicher Weise wie vorher ausbilden. So mögen sich, unter periodischem Wechsel der Wachstumsrichtung, viele Schichten übereinander lagern.

Beruht das Wachstum der Schichten, wie angenommen, auf dem abwechselnden Sinken und Wiederansteigen der lokalen Kationen-Konzentration und zugleich der lokalen Stromdichte (Veränderung in der Anlagerungsenergie) namentlich an der reaktivierbaren Fläche, so müssen Stromdichteänderungen die Dicke und die seitliche Ausbreitung der Wachstumsschicht in bestimmter Weise beeinflussen. In der Tat bestätigen sich solche Änderungen im erwarteten Sinne durch die Erfahrung.

Infolge Blockierung aktiver Stellen mit Fremdatomen oder -molekülen (Inhibitoren) werden Ort der Keimbildung, sowie Dicke und Ausbreitung der Wachstumsschicht geändert. Bei mäßiger Inhibition belegen die Inhibitoren

während der Elektrolyse vorzugsweise Aktivstellen auf den Flächen geringerer Anlagerungsenergie (reaktivierbare Flächen). Von polaren Inhibitoren blockieren nachweislich die positiven vorzugsweise Stellen höchster Felddichte (Ecken und Kanten), die negativen bevorzugen die Flächenmitte.

Verstärkte Inhibition führt zur Feldorientierung der Wachstumsschicht indem sich die Schicht parallel zu den Stromlinien einstellt und die Fläche höchster lokaler Stromdichte, die aktive Fläche, den Stromlinien zuwendet. Bei weiterer Steigerung der Inhibition unterbleibt infolge endgültiger Passivierung der weniger aktiven Seitenflächen das diskontinuierliche Wachsen von Aggregaten aus feldorientierten Wachstumsschichten. Es wächst jeweils nur eine Wachstumsschicht, gewissermaßen „endlos“, weiter. Unter Passivierung weiterer Flächen ergibt fortgesetzte Inhibitionsteigerung kontinuierlich wachsende, feldorientierte Krystallfäden. Bei extremer Inhibition wird schließlich auch das Wachstum der letzten aktiven Fläche unterbunden, was zur Bildung zahlreicher submikroskopischer Individuen führt.

**Aussprache:** Kordes, Jena: Wie kann man den rhythmischen Wechsel der Wachstumsrichtung, den man sowohl bei elektrolytischen als auch nicht-elektrolytischen Wachstums von Krystallen beobachtet, erklären? **Vortr.:** Für den rhythmischen Wechsel der Wachstumsrichtung bei der „Elektrokristallisation“ dürften entsprechende Schwankungen der lokalen Kationenkonzentration an der Oberfläche und an den Seitenflächen der Wachstumsschicht, durch Verbrauch und Ionennachschub bestimmt, als wahrscheinlichste Ursache gelten. Eine ähnliche Erklärung für die nichtelektrolytische Kristallisation erscheint nicht ausgeschlossen. — Die Bedingung, daß ein zweidimensionaler Flächenkeim in seitlicher Richtung auswachsen müßte, ist auch für den ersten Abschnitt des Schichtwachstums erfüllt. Allerdings wird das seitliche Wachsen der entstehenden Oberfläche bald aufhören. So muß sich auf sie ein neuer Flächenkeim auflagern, der sich wieder seitwärts ausbreitet usf. **Wolf, Leipzig:** weist auf den Zusammenhang zwischen der Richtungsbevorzugung im Krystallwachstum sowie anderen bekannten Unregelmäßigkeiten bei der Metallabscheidung und den Entladungsmechanismus im Kathodenfeld hin, der vermutlich von der Stromstärke abhängig ist.

**K. VETTER, Berlin:** Reaktionskinetik des thermischen Stickoxydzerfalls.

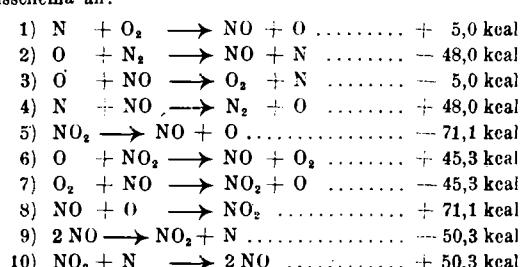
Der zeitliche Ablauf der Reaktion  $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + 46,0 \text{ kcal}$  wurde vom **Vortr.** unter Anleitung von Bodenstein 1941 nachgeprüft.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in einem Temperaturbereich von 1180° bis 1912° abs. nach einer Strömungsmethode in Reaktionsgefäß aus Prokorrhund und Quarz bestimmt worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht von der 2. Ordnung in Bezug auf NO und eine Zumischung von O<sub>2</sub> hat eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, als Zumischung der gleichen Menge N<sub>2</sub>, obwohl beide Gase als gaskinetisch äquivalent anzusehen sind. Die vorliegende katalytische Wirkung des Sauerstoffs konnte empirisch angenähert durch eine eindeutige Funktion

$$k_{II} \cdot \sqrt{[\text{O}_2]} = f\left(\frac{[\text{NO}]}{[\text{O}_2]}\right)$$

in der k<sub>II</sub> die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ist, dargestellt werden.

**Vortr.** gibt zur Deutung des zeitlichen Ablaufs der Zersetzung das folgende Reaktionsschema an:



Dies führt auf eine Geschwindigkeitsgleichung aus welcher sich die Gleichgewichtskonstanten zu

$$K_{\text{NO}} = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}$$

und

$$K_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_5 \cdot k_6}{k_7 \cdot k_8}$$

ergeben. An Hand der Meßergebnisse wird die gute Übereinstimmung mit der angegebenen Gleichung für einen Bereich von 2 Zehnerpotenzen von [NO] · [O<sub>2</sub>] und einem Temperaturbereich von 1525° bis 1912° abs. gezeigt. Die Logarithmen der Gruppen von Konstanten in obiger Gleichung zeigen eine sehr gute lineare Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

Hieraus und mit Hilfe der thermodynamisch aus spektroskopischen Werten berechneten Gleichgewichtskonstanten K<sub>NO</sub>, K<sub>NO<sub>2</sub></sub> und der der O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Dissoziation ergeben sich für die Aktivierungsenergien der Reaktionen 1 bis 5 und 8 bis 10 und für die sterischen Faktoren aller Reaktionen Werte, die mit theoretischen Erwartungen gut in Einklang stehen.

Von allen anderen in einem Gasgemisch aus NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O, N stöchiometrisch denkbaren Reaktionen ist auf Grund theoretischer Erwägungen

zu erwarten, daß ihre Geschwindigkeiten unbedeutend gegenüber denen der behandelten Reaktionen sind. Als allgemeine Richtlinien für diese Beurteilung werden energetische Schwierigkeiten, sterische Schwierigkeiten oder Unmöglichkeit und die Berechnung maximaler Reaktionsgeschwindigkeiten auf Grund des experimentell nicht nachweisbaren Vorkommens bei niedrigeren Temperaturen, angegeben. Die Werte bekannter Reaktionsgeschwindigkeiten wurden hierzu ebenfalls verwendet. Die früher angenommene bimolekulare Zersetzungreaktion kann so auf Grund sterischer Schwierigkeiten, die zu einer hohen Aktivierungsenergie führen (Stoß mit der Breitseite der Moleküle), als sehr langsam angesehen werden.

**Aussprache:** Thilo, Berlin: Welche der angegebenen Reaktionen sind die wichtigsten? **Vortr.:** Unter den normalen Konzentrationen ist die Reaktion 7 die schnellste Kettenstartreaktion. Die gebildeten O-Atome reagieren darauf neben Reaktion 6 vorwiegend nach Reaktion 3 weiter, während Reaktion 2 sehr langsam ist, was zur Folge hat, daß das Gleichgewicht der Bruttoreaktion sehr weit nach rechts verschoben ist. Auf Reaktion 3 folgen nebeneinander mit vergleichbarer Geschwindigkeit Reaktion 1 und 4. Unter den Kettenabbruchreaktionen sind 6 und 10 bei weitem am schnellsten. Bei tieferen Temperaturen spielt Reaktion 9 und 10 eine größere Rolle. Das Gleichgewicht zwischen NO und NO<sub>2</sub> ist praktisch vollständig eingestellt. **Kordes, Jena:** Ist es nicht möglich, daß man bei zuvor geforderten Größen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten leicht die Resultate diesen Werten anpaßt und es hierdurch zu Fehlschlüssen kommt? **Vortr.:** Die Tatsache, daß auf Grund der Meßergebnisse nicht nur alle Konstanten positiv zu wählen sind, sondern auch in einer vernünftigen Größenordnung herauskommen, drängt diese Gefahr sehr weit zurück, denn über mehr als die Größenordnung der Aktivierungsenergie und des sterischen Faktors soll hier im Voraus auch nichts ausgesagt werden.

**H. GERISCHER, Berlin:** Über periodische Reaktionen bei der elektrolytischen Auflösung von Cu in HCl.

Der von Hedges beschriebene in einem bestimmten Stromdichtebereich, dem „Periodizitätsbereich“, auftretende regelmäßige Wechsel zwischen einem „aktiven“ Zustand der Anode bei Potentialen von weniger als 0,1 — 0,2 V und einem „passiven“ Zustand mit Potentialen bis zu 16 V wurde, unter Anteilnahme von Prof. Bonhoeffer untersucht und bestätigt und Potential- wie Stromstärkeverlauf oszillographisch registriert. Gleichzeitig wurden die Vorgänge auf der Anode (Deckschichtenbildung) mikroskopisch beobachtet.

Der Reaktionsablauf ergab sich als Folge eines Zusammenspiels der Bedeckung der Elektrode mit CuCl und Cu<sub>2</sub>O. Bei Stromdurchgang erfolgt auf der Anode zunächst Ausscheidung von CuCl. Die dadurch hervorgerufene Erhöhung der Stromdichte auf den nicht abgedeckten Flächenteilen führt zu einer zunehmenden Verarmung an H<sup>+</sup>-Ionen, bis schließlich das Löslichkeitsprodukt von CuOH überschritten wird und sich Cu<sub>2</sub>O in dichter Schicht auf der Elektrode abscheidet. Hat die Ausscheidung von Cu<sub>2</sub>O auf einer Stelle eingesetzt, so erfolgt eine rapide und sich beschleunigende Bedeckung der ganzen Elektrode infolge der weiteren Zusammendrängung der Stromlinien auf den noch nicht bedeckten Teilen. In der passiven Phase fließt der Strom im wesentlichen durch Poren in der Oxydschicht, deren Übergangswiderstand den hohen Spannungsabfall verursacht. Die Poren werden unter der Einwirkung der HCl ständig neu gebildet. Die auf der Oxydschicht aufsitzende CuCl-Schicht wird in der passiven Phase allmählich weggelöst, da einmal die Neubildung durch einen Abfall der Stromstärke und das Einsetzen anderer Elektrodenprozesse (Cu<sup>++</sup> — und O<sub>2</sub>-Bildung) verhindert, andererseits die Auflösung durch turbulente Strömungsvorgänge infolge der starken Erwärmung beim Stromdurchschritt durch die Poren verstärkt ist. Damit werden immer größere Teile der Oxydschicht dem Angriff der HCl ausgesetzt und das Gleichgewicht zwischen Porenbildung und -schließung verlagert sich in Richtung einer größeren Porengeamtfläche. Bei einer bestimmten Porenfläche hat die Oxydbildungsgeschwindigkeit ein Maximum. Überschreitet die Auflösungsgeschwindigkeit unter der Säureeinwirkung diesen Wert, so setzt jetzt bei abnehmender Stromdichte in den sich vergrößernden Poren und damit rasch abklingender Oxydbildung eine sich rapid steigernde Auflösung der Oxydhaut ein, verstärkt noch durch die elektrochemische Reduktion des Oxydes beim Ausgleich der örtlichen Spannungsdifferenzen in Form von Lokalströmen.

Entscheidend für den periodischen Charakter des Reaktionsablaufs ist der Schwellencharakter des Oxyd-Bedeckungs- bzw. Auflösungsvorgangs. Unter Schwellencharakter ist hierbei verstanden, daß ein Vorgang nach Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes mit sich steigernder Geschwindigkeit in einer oder anderen Richtung abläuft. Die Anreicherung und Fortführung von CuCl bestimmt den Eintritt in das Schwellengebiet. Da die entstehenden Oxydmengen gegenüber dem Chlorid gering sind und daher im Verhältnis sehr schnell gebildet werden können, ergibt sich der kippschwingungsartige Verlauf der Perioden.

Ähnliche Bedeckungsvorgänge als Folge irgendeines Polarisationsprozesses treten bei der Elektrolyse häufig auf. Ein solcher Vorgang erhält dabei infolge der Zusammendrängung der Stromlinien auf den noch nicht veränderten Oberflächenteilen unter der Wirkung des äußeren Stromes und der Lokalströme in jedem Fall einen Schwellencharakter. Damit ist die Möglichkeit zu einem periodischen Verhalten in allen diesen Fällen gegeben und das tatsächlich

häufige Auftreten periodischer Vorgänge bei der Elektrolyse, insbesondere an der Anode, verständlich.

*Aussprache:* Hellmut Fischer, Berlin: Da im Passivierungsabschnitt das Potential bis zur Sauerstoffentladung ansteigt, dürfte auch eine Mitwirkung des gasförmig entweichenden Sauerstoffs in der Durchmischung des Anodenfilms (Förderung des Säurenachschubs) und in einer mechanischen Auflockerung beim Abbau der Deckschicht anzunehmen sein. *Vortr.:* Der Vorgang ist in seinen Einzelheiten zweifellos komplexer, als er hier dargestellt werden konnte, und solche Wirkungen sind durchaus zu erwarten. Fischer, Berlin: Kombinationen von erhöhter Temperatur und gleichzeitiger starker Ansäuerung dürfte wohl den periodischen Vorgang gänzlich unterdrücken? *Vortr.:* In dem untersuchten Bereich (bis 60° und 4 nHCl) war dies nicht der Fall, jedoch weist die starke Zunahme der Frequenz der Perioden in Richtung einer solchen Möglichkeit. Chomse, Berlin: Übt das System eine Gleichrichter- bzw. Sperrschichtwirkung aus? *Vortr.:* Das wurde in dieser Fragestellung nicht untersucht.

U. FRANCK, Leipzig: Über das anodische Verhalten von Eisen in Schwefelsäure.

Es wurde der Passivierungsvorgang an Eisenelektroden studiert, der bei anodischer Polarisation unter Deckschichtbildung stattfindet. Bei Anwendung einer gleichmäßigen Elektrolytströmung ergibt sich in guter Annäherung die einfache Beziehung zwischen Passivierungszeit ( $\tau$ ) und der angewandten Stromdichte ( $J$ ) zu  $\frac{A}{J - J_0}$ , wobei  $J_0$  die Stromdichteschwelle bedeutet, die überschritten sein muß, wenn Passivierung herbeigeführt werden soll. Das Auftreten einer solchen Schwelle hat ihre Ursache darin, daß die elektrolytisch gebildete Deckschicht zu einem gewissen Grade vom Elektrolyten abgelöst wird. Die Schwelle  $J_0$  ist deshalb wesentlich von der Elektrolytströmung (Rührung), nicht aber von der Dicke der gebildeten Deckschicht abhängig. Ist die Stromdichte kleiner als der Betrag, der der Ablösungsgeschwindigkeit äquivalent ist, so tritt keine Deckschichtbildung und deshalb auch keine Passivierung ein.  $A$  ist eine Konstante und ist dem Betrage nach gleich der Strommenge, die die zur Passivierung notwendige Decksubstanzmenge, pro Flächeneinheit (= 1,51 Coulomb/cm²) abscheidet.

Für den zeitlichen Verlauf des Eigenpotentials während des Passivierungsvorganges wurde eine Deutung gegeben, die die Potentialänderung auf die Änderung des Übergangswiderstandes zwischen Elektrode und Elektrolyt bei zunehmender Elektrodenbedeckung zurückführt. Es ergibt sich aus dieser

Vorstellung eine Formulierung der Potentialänderung zu  $\Delta U = \frac{B}{\sqrt{\tau - t}}$

Zeit bei welcher völlige Bedeckung der Elektrode eben erreicht wird).

Im Potentialsprung, in dem die eigentliche Passivierung stattfindet, lassen sich bei intensiver Rührung Zwischenpotentiale bei  $E_H = + 450$  mV und  $E_H = + 1250$  mV als kurze Haltepunkte erkennen. Der Endpunkt des Potentialsprunges liegt je nach Stromdichte bei etwa  $E_H = + 1850$  bis  $2050$  mV. Beim Durchlaufen des ersten Zwischenpotentials ( $E_H = + 450$  mV) beobachtet man eine intensive Schwarzfärbung der Elektrode, die möglicherweise von gebildetem  $Fe_3O_4$  herröhrt.

Beim Ausschalten des anodischen Polarisationsstromes tritt nach kurzer Zeit Aktivierung ein. Hierbei werden ebenfalls Zwischenpotentiale durchlaufen, die beim Umschalten auf extrem geringe anodische Stromdichten ( $100$ — $500$   $\mu$  Amp/cm²) einige Zeit aufrecht erhalten werden können. Diese Zwischenpotentiale entsprechen in ihren Werten etwa denen, die bei der Passivierung beobachtbar sind. Es existiert wahrscheinlich noch ein weiteres Zwischenpotential bei etwa  $E_H = + 1500$  mV, das sich im Aktivierungssprung bei einer Stromdichte von  $500$   $\mu$  Amp/cm² gut realisieren läßt. Die eigentliche Reaktivierung setzt dann ein, wenn das Potential bis auf einen Wert von  $E_H = + 500$  bis  $550$  mV (bei  $3$  n  $H_2SO_4$ ) abgesunken ist. Dieser Wert ist, wie bereits F. Flade<sup>5)</sup> angegeben und eingehend studiert hat, sehr charakteristisch und gut reproduzierbar. Er liegt etwas oberhalb des ersten Zwischenpotentials, wie es im Passivierungssprung gemessen wird. Das Auftreten von Zwischenpotentialen an passivem Eisen weist darauf hin, daß an Eisen im passiven Zustand sich potentialbildende Vorgänge anspielen können, ohne daß Aktivierung eintritt. Dieser Befund bestätigt die schon länger bekannte Tatsache<sup>6)</sup> daß passives Eisen in sauren Elektrolytlösungen nicht völlig unangreifbar ist, sondern daß an ihm stets eine geringe Auflösung nachweisbar ist. Durch Zusatz minimaler Chlorionen-Mengen ( $\sim 0,001$  n) zum schwefelsäurehaltigen Elektrolyten gelingt es, die Zwischenpotentiale im aktiven Zustand zu erhalten, so daß die Abscheidungsprodukte direkt beobachtbar sind. Diese Elektrolyseprodukte unterscheiden sich in Farbe und Abscheidungsform deutlich voneinander. Sie sind bei  $E_H = - 270$  mV braunschwarz,  $E_H = + 450$  mV tiefschwarz,  $E_H = + 1250$  mV rostrot und bei  $E_H = 1500$  mV wahrscheinlich grau.

*Aussprache:* Hellmut Fischer, Berlin: Es hat den Anschein, daß mit zunehmendem Sauerstoff-Druck an der Anode auch entsprechende sauerstoffreiche Eisenoxide entstehen, also bei geringstem Sauerstoffdruck zunächst das relativ leicht säurelösliche  $FeO$ , bei Steigerung des Sauerstoffdruckes  $Fe_3O_4$ .

und bei hohem Sauerstoffdruck schließlich  $Fe_3O_4$ . *Vortr.:* Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Abscheidungen die Oxide des Eisens mit zunehmendem Sauerstoff-Gehalt darstellen. Die Färbungen und Löslichkeiten der jeweiligen Deckschichten sprechen ebenfalls für diese Annahme. Es würde dann bedeuten, daß im aktiven Zustand sich das Eisen zunächst mit  $FeO$  (braunschwarze, relativ leicht lösliche Abscheidung) bedeckt und daß im Passivierungssprung beim Durchlaufen der Zwischenpotentiale die Bedingungen für die Abscheidung von  $Fe_3O_4$  ( $E_H = + 450$  mV, tiefschwarze Abscheidung) und von  $Fe_2O_3$  ( $E_H = + 1250$  mV, rostrote Abscheidung) kurzzeitig gegeben sind. Eine chemische Identifizierung der einzelnen Abscheidungsformen wurde bisher noch nicht durchgeführt.

#### Donnerstag Vormittag:

Vorsitzender: A. Lütringhaus.

K. ÜBERREITER, Berlin: Über die Gestalt und Beweglichkeit von Makromolekülen<sup>7)</sup>.

Der Chemiker setzt Makromoleküle aus monomeren Bausteinen durch Polymerisations- und Kondensationsreaktionen zusammen. Trotz der Kenntnis der Bausteine im Kleinen kann er keine bestimmten Aussagen über die Form der Riesenmoleküle machen. Hier müssen physikalische Methoden helfend eingreifen. Sie treffen die Moleküle in verschiedenen Aggregatzuständen an. Der gasförmige ist bei diesen Stoffen nicht realisierbar, da infolge der großen Kohäsionskräfte keine Verdampfung ohne Zersetzung stattfinden kann. Wohl aber lassen sich Hochpolymere lösen. Die Viskositätsmessung von Staudinger zeigt eine bestimmte Abhängigkeit der Viskosität von der Kettenlänge, woraus man in Lösung auf eine gestreckte Molekül-Form schließt. Der flüssige und feste Zustand wird bei makromolekularen Stoffen durch den Zustand der Flüssigkeiten mit fixierter Struktur überbrückt, innerhalb welchem die eigentlichen „makromolekularen“ Eigenschaften zur Auswirkung kommen. Die Arten der Bewegungen der Makromoleküle und ihrer Bausteine werden geschildert. Auf die Form der Moleküle in diesen Zuständen kann man am besten durch Messungen der Krystallisation Rückschlüsse ziehen. Es wird an Hand von Volumenmessungen gezeigt, daß bei Polyäthylen die Moleküle vorwiegend kristallisiert sind. Das gilt auch für Cellulose und ihre Derivate. Kautschuk hingegen weist nur einen gewissen Prozentsatz an krystalliner Phase auf. Die verglichenen Stoffe besitzen alle untereinander gleichartige Bausteine, so daß Schwierigkeiten infolge unterschiedlichen Aufbaues im Kleinen wegfallen, wie das z. B. bei Mischpolymerisaten der Fall sein kann. Es wird daraus geschlossen, daß bei Cellulose, Polyäthylenen und ähnlichen Stoffen eine mehr gestreckte Form der Makromoleküle vorliegt. Das stimmt auch gut damit überein, daß Cellulosemoleküle als sehr starr betrachtet werden müssen. Hinzu kommt, daß bei diesen Stoffen, wenn überhaupt, der mengenmäßige Anteil der „amorphen Bereiche“ außerst schwer zu erhöhen ist. Geschmolzene und in flüssige Luft gegossene Polyäthylenen krystallisieren sofort, was bei der Annahme stark gekräuselter Moleküle nicht zu erklären ist. Beim Kautschuk hingegen muß eine Schlängelung nicht Knäuelung der Moleküle angenommen werden. Bereiche, deren Vorordnung bedeutend besser ist, können dann bei entsprechenden Temperaturen krystallisieren. Es wird gezeigt, daß weder Druck noch starke Dehnung den mengenmäßigen Anteil der krystallisierten Phase sonderlich erhöht.

*Aussprache:* Lütringhaus, Halle: Eigene Ringschlußversuche in verschiedenen Lösungsmitteln sowie reaktionskinetische Arbeiten von Salomon beweisen, daß verwandte Lösungsmittel (erst recht also der Stoff in sich selbst) auf bewegliche Moleküle eine streckende Wirkung ausüben. *Vortr.:* Stimmt mit dieser Ansicht überein, die den Vorstellungen Staudingers wieder näher kommt.

K. LOHMANN, Berlin: Über den Einfluß von Mehleweiß auf die alkoholische Gärung der Hefe.

Bekanntlich wird bei der Brotbereitung zum „Gehen“ des Teiges Bäckerhefe verwendet und nicht Bierhefe, da Bierhefe besonders im Weizenmehlteig nur schlecht gär. Dies beruht nach Versuchen von Hayduck, Lecourt u. a.<sup>8)</sup> auf der Giftigkeit des Weizenmehls, wodurch in Gegenwart von Zucker die Hefe schnell abgetötet wird. Nach eigenen Versuchen ist der Gehalt an dem Hemmkörper in den jetzt beziehbaren Mehlen sehr verschieden. Eine Extraktion war nur möglich mit  $n/10 H_2SO_4$ , nicht mit Wasser oder stärker verdünnten Säuren. Gegenüber Bäckerhefe waren diese Extrakte 3—4 mal weniger wirksam als bei Bierhefe. Der Extrakt wirkt auch schon auf Hefe in Abwesenheit von Glucose, da nach vorherigem Stehenlassen der Hefe mit dem Mehlextrakt nach Zusatz der Glucose die Gärung wesentlich stärker gehemmt ist, als wenn die Glucose sofort mit dem Extrakt zusammen zur Hefe zugesetzt wird. — Der Hemmkörper scheint nicht dialysabel zu sein; durch Trichloressigsäure wird er sofort unwirksam, offenbar durch Mitreißen an die Eiweiße des Extraktes, da wesentlich höhere Konzentrationen von  $HCl$  und Schwefelsäure ohne Einfluß sind. 30 min langes Kochen bei  $pH 6$  und 3 hat nur wenig Einfluß; durch

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. 76, 513 [1911].

<sup>6)</sup> u. a. H. C. Heathcote, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 26, 907 [1907].

<sup>7)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 93 [1947].

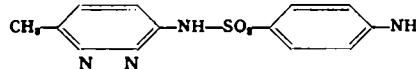
<sup>8)</sup> Wschr. Brauerei 45, 123, 136, 148, 160 [1928].

wesentlich längeres Erhitzen geht die Wirkung verloren. Hiernach scheint es sich um einen niedrigmolekularen Eiweißkörper zu handeln, der nur auf lebende Hefe aber nicht z. B. auf Trockenhefe einwirkt. Der in lebender Hefe in den ersten Minuten nach Zusatz der Glucose auftretende Glucoseschwund, wobei die Glucose in nicht reduzierende, noch nicht näher definierte Verbindungen (Hefegummi?) übergeht, wird durch den Mehlextrakt kaum beeinflußt, dagegen in erheblicher Weise die Veresterung des Phosphats, die z. B. in Hefe selbst in 5 min 0,67 mg  $P_2O_5$  pro g Hefe betrug, mit dem Hemmkörper nur 0,10 mg (20%). Wirksamer als Mehlextrakte sind Kleberextrakte, da der Kleber weniger gärungsfördernde Substanzen enthält. Aus solchem Kleber wird die Hemmsubstanz am besten durch kurze Extraktion mit heißer verdünnter  $H_2SO_4$  oder NaOH erhalten. Solche Lösungen sind nach dem Neutralisieren und Abtrennen des angefallenen Eiweißes wasserklar und sehr eiweißarm.

#### CH. GRUNDMANN, Dessau: Über einige heterocyclische Sulfonamide.

Es wird berichtet über in den Jahren 1939 — 1945 nach Plänen und auf Anordnung von Direktor Dr. Henrich im Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe, Rodleben, durchgeführte Synthesen heterocyclischer Sulfonamide. Über Sulfa-pyrimidine und Sulfa-thiadiazole ist unterdessen in der Fachliteratur unabhängig von uns ausführlich berichtet worden. Einige Sulfanilamido-pyridazine scheinen nach den vorliegenden Untersuchungen den besten Sulfa-pyrimidinen mindestens gleichwertig, wenn nicht überlegen zu sein.

Zur Darstellung der neuen Präparate wurde das bisher noch unbekannte 3-Amino-pyridazin und einige seiner Homologen synthetisiert. Besonders wirksam ist das 3-Sulfanilamido-6-methyl-pyridazin (Gr 475)

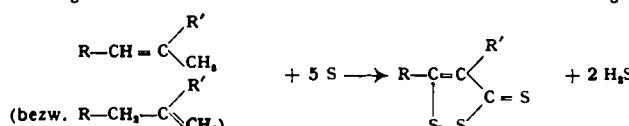


Von weiteren heterocyclischen Sulfonamiden, die dargestellt und im Tierversuch geprüft wurden, seien erwähnt, da bisher nicht in der Literatur beschrieben, Abkömmlinge des Furazans, Furodiazols, 1,3,5-Triazins, 1,3,4-Thiadiazins. Die Präparate zeigen alle eine mäßige gute Wirkung, können aber mit den derzeitigen Spitzenpräparaten nicht in Vergleich treten. Benzokondensierte Ringsysteme, von denen eine größere Anzahl geprüft wurde, darunter als bisher noch nicht beschrieben, Sulfanilamid-Derivate des Indazoles, Chinazolins, Chinoxalins, und Phtalazins, fallen in ihrer Wirkung durchweg ab im Vergleich mit den Derivaten der entsprechenden heterocyclischen Stammkerne.

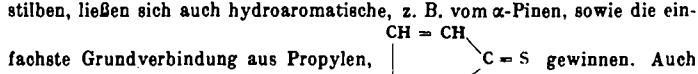
*Aussprache:* Lüttichaus, Halle: Wurden mit einem der neuartig substituierten Sulfonamide Erfolge gegen Gonorrhoeen erzielt, die sich gegenüber den bisher verwandten Sulfonamiden als resistent erwiesen? *Vorfr.:* Ich halte dies für wenig aussichtsreich.

#### A. LÜTTRINGHAUS, Halle-Saale: Über Trithione<sup>a)</sup>.

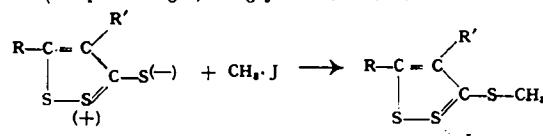
Aufklärung der Konstitution und des Bildungsschemismus (mit Dr. Elfiere Schoon und Hans B. König) einer neuen, von B. Böttcher erschlossenen Klasse von Schwefel-Verbindungen, die allgemein aus Olefinen mit aktiver Doppelbindung und Schwefel oberhalb 175° entstehen nach der Gleichung:



Diese von uns „Trithione“ genannten Stoffe sind luft- und säurebeständige, tief orangefarbene bis orangegelb gefärbte, wohlkristallisierte Verbindungen, die gelbe Monoxime geben, Alkyhalogenide sowie Schwermetallsalze addieren und durch starkes Alkali zu den um 2 C-Atome ärmeren Carbonsäuren abgebaut werden.  $\Delta_1$  -  $\Delta_2$ -Isomere, z. B. Anethol-Estragol, Eugenol-Isoeugenolmethyläther, Safrrol, Isosafrol, Allyl-Propenylbenzol, geben das gleiche Trithion. Neben weiteren aromatischen Trithionen, z. B. vom  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Methyl-stilben, ließen sich auch hydroaromatische, z. B. vom  $\alpha$ -Pinen, sowie die einfachste Grundverbindung aus Propylen,

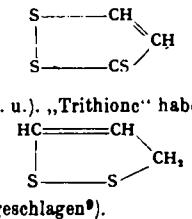


andere Schwefel-Verbindungen ergaben durch Schwefelung, thermische Umlagerung u. ä., Trithione, woraus sich Anhaltspunkte für den Bildungsschemismus entnehmen ließen. Die Addition von Alkyhalogeniden beruht wahrscheinlich auf einer Einlagerung in die polarisierte Grenzform, wodurch ein „aromatices“ (thiophen-artiges) Ringsystem entsteht:



*Aussprache:* W. Langenbeck, Greifswald: Es wäre denkbar, daß die Trithion-Reaktion auch bei der Vulkanisation des Kautschuks eine Rolle spielt. Nach K. H. Meyer reagiert vulkanisierter Kautschuk mit Methyljodid, was

die Trithione ja auch tun. *Vorfr.:* Ich möchte bezweifeln, daß Trithione bei der Vulkanisation auftreten, da die charakteristische Reaktion durchweg erst bei 175° beginnt. Für die Addition von Methyljodid sind wohl S-Brücken verantwortlich. *Behrle, Berlin:* Zur Bezeichnung von Verbindungen, die die Gruppierung  $\text{S}-\text{S}-\text{C} = \text{S}$  im cyclischen Verknüpfung enthalten, als Trithione, ist zu bemerken, daß das zu Grunde liegende Ringesystem nur zwei Schwefelatome enthält, während der Name 3 Schwefelatome ausdrückt. Ein geeigneter Trivialname wäre wohl zu wünschen. Die rationelle Bezeichnung des Propylen-trithions als 5-Thio-1,2-dithiol ist unschön; es ist nach der a-Nomenklatur als 5-Thio-1,2-dithia-1,3-cyclopentadien wiederzugeben. *Vorfr.:* Die Bezeichnung 1,2-Dithiol für ein cyclisches Disulfid lehne ich ab. Am vorteilhaftesten wäre ein Trivialname für das Grundsystem (s. u.). „Trithione“ habe ich als kurzen und prägnanten Namen für die Produkte einer allgemeingültigen Reaktion gewählt (analog „Ozonide“ oder „Pyrazolone“) und auch eine Bezeichnung des einfachsten, des Propylen-trithions, vorgeschlagen<sup>b)</sup>.



#### H. GRALHEER, Greifswald: Molekular-asymmetrische Ansa-Verbindungen<sup>10)</sup>.

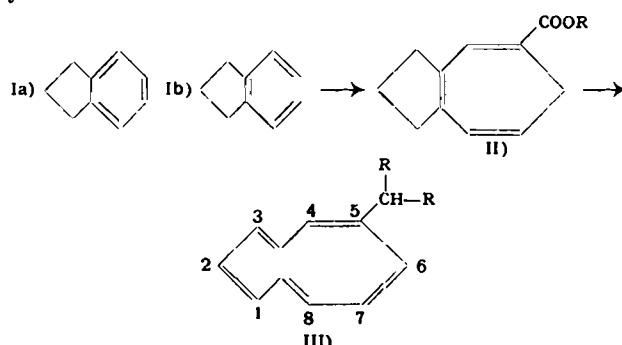
Aus dem optisch aktiven 4-Brom-gentisinsäure-decamethylenäther konnte der 2,5-Dibrom-hydrochinon-decamethylenäther in ebenfalls aktiver Form gewonnen werden, was beweist, daß auch Ansa-Verbindungen mit zwei gleichen p-Substituenten asymmetrisch gebaut sind. Die optische Reinheit des erhaltenen Körpers zeigt, daß bei dem Übergang  $\text{COOH} \rightarrow \text{Br}$  (Curtius-Abbau, Sandmeyer-Reaktion) keine Racemisation stattgefunden hat, die bei Ansa-Verbindungen beim Durchschwingen des Benzolringes innerhalb des Brückeninges erfolgt.

Der auf der einen Ringhälfte unsubstituierte Gentisinsäure-decamethylenäther könnte dagegen über diastereomere Alkaloidsalze nicht in die optischen Antipoden zerlegt werden. Auch bei der Reduktion des optisch aktiven 4-Brom-gentisinsäure-decamethylenäthers bei 0° nach Busch und Weber zum Gentisinsäure-decamethylenäther erfolgte sogleich Racemisation, was besagt, daß Benzolring und aliphatischer Henkelring in einer Ebene liegen, der Gentisinsäure-decamethylenäther also eben gebaut ist.

Der engere Gentisinsäure-octamethyläther dagegen ließ sich in die Antipoden spalten, ein Beweis, daß Substanzen vom Typ der Hydrochinon-poly-methylenäther mit nur einem Substituenten Atropisomerie zeigen. Vergebliche Racemisationsversuche des Methylesters selbst bei 200° beweisen den räumlichen Bau dieses Stoffes und die Unmöglichkeit einer ebenen Anordnung. Die Ergebnisse zeigen, verglichen mit Stuart-Modellen, daß letztere den sonst schwer zu ermittelnden Wirkungsbereich der H-Atome sehr zutreffend wiedergeben.

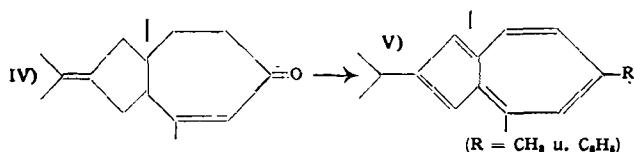
#### W. TREIBS, Leipzig: Über di- und tricyclische Azulene.

Die Umsetzung des Reaktionsproduktes (II) aus Hydrinden (I) und Diazoessigester mit 2 Mol Grignard-Reagens ( $\text{CH}_3\text{MgBr}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ) und die Dehydrierung der resultierenden Gemische führte zu Isopropyl- bzw. Diphenylmethyl-Azulen, deren Lösungen gegenüber denen des Grundkörpers ohne Seitenkette Farbvertiefung zeigten. Da nach Plattner Substituenten in 6-Stellung Aufhellung, in 5-Stellung dagegen Vertiefung der Farbe hervorrufen, so muß bei obiger Reaktionsfolge das 5-Isopropyl-, bzw. das 5-Diphenylmethyl-azulen (III) entstanden sein, die der Kekulé-Struktur Ib des Ausgangshydrindens, nicht aber der Struktur Ia, die nach dem Mills und Nizon-Effekt im Hydrinden überwiegend vorhanden sein soll, entsprechen. Falls nicht erstere Reaktionsform Ib erst bei der Reaktion durch Polarisierung entstanden ist, müssen die Vorstellungen von Mills und Nizon unrichtig sein. Die Art der Alkylsubstituenten ist auf die Farbe der Azulene ohne wesentlichen Einfluß.



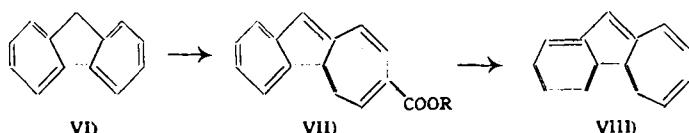
Die Dehydrierung des Umsetzungsproduktes aus Alkylmagnesiumhaloiden und dem natürlichen Sesquiterpenketon Vetivon (IV) aus Vetiveröl führte zu den ersten tetraalkylierten Azulenen (V). Mit der gleichzeitigen Substitution in 2- und 6-Stellung ist gegenüber allen bekannten Azulenen eine überaus starke Farbaufhellung verbunden, wobei die Art der neueingebrachten Substituenten in 6-Stellung (ob Methyl oder Phenyl) fast ohne Einfluß auf die Lichtabsorption ist.

<sup>a)</sup> Vgl. Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

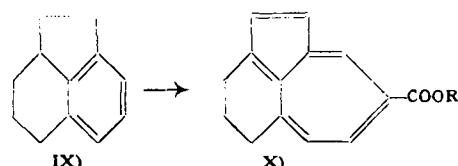


Die bisher unbekannte Gruppe der tricyclischen Azulene konnte durch Einwirkung von Diazoessigester auf tricyclische aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, die die Inden-Gruppierung im Kohlenstoffgerüst enthalten, synthetisch erschlossen werden. Dabei erwies sich die Tendenz zur Ausbildung der Azulenkonfiguration als so groß, daß die primären Reaktionsprodukte teilweise ohne jeden Zusatz von Dehydrierungskatalysatoren — und — mitteln durch irgendwelche Reaktionsteilnehmer zu den Azulenen dehydriert wurden.

Wir gelangten vom Fluoren (VI) sofort und ohne chromatographische Reinigung zu den schimmernden metallisch-grünen Krystallen des Fluorenazulen-carbonsäureesters (VII) vom Fp. 175°, aus dem durch Verseifung und thermische Decarboxylierung der Grundkörper, das Fluorenazulen, (VIII) in tiefdunkelgrünen Blättchen vom Fp. 225° erhalten werden konnte. In diesen beiden Azulenen ist ein aromatischer Ring in das Azulensystem einbezogen, so daß ganz besondere Mesomerie- und Lichtabsorptionsverhältnisse zu erwarten waren. Verglichen mit den bicyclischen Azulenen verliefen in gleichmolaren Lösungen die Lichtabsorptionskurven viel regelmäßiger, bei viel stärkerer Extinktion. Die violette Lösungsfarbe von VIII wurde durch die Carboxäthyl-Gruppe in VII nach blau verschoben.



Aus Tetrahydro-acenaphthen (IX) und Diazoessigester wurde ein tricyclischer Azulenester (X) von rein blauer Lösungsfarbe und starker Extinktion erhalten, der einem andern Verbindungstyp als das Fluorenazulen angehört und zu den bicyclischen 1,8-Dialkylazulenen in Parallel zu setzen ist. Obige Synthese zeigt, daß bei Reaktionen, die die Möglichkeit sowohl zur Entstehung eines aromatischen wie eines azulenoiden Systems besitzen, letzteres System dem aromatischen in Bezug auf Bildungstendenz und Beständigkeit mindestens gleichwertig sein muß. Daraus folgt, daß die Azulenkonfiguration ein mesomeres System ähnlich niedrigen Energieinhaltes sein muß.



**Aussprache:** A. Lürringhaus, Halle: Das Ausbleiben einer Farbvertiefung bei Substitution durch den Diphenylmethyl-Rest überrascht nicht, weil getrennte Chromophore mit unterbrochener Konjugation vorliegen. Die beobachtete Ausglättung der Absorptionsbanden durch Substitution hat ihre Parallelie bei einfachen Vorbildern z. B. Benzol-Xylo. **Vortr.:** Die Farbe des Azulens bleibt nicht nur beim Ersatz einer Methyl- durch eine Diphenylmethyl-Gruppe, also bei unterbrochener Konjugation der Chromophore, wesentlich unverändert. Wie der optische Vergleich der beiden Azulene aus Vetivon und  $\text{CH}_3\text{Mg Br}$ , bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  zeigt, wird das Absorptionsvermögen des Azulens auch durch den Austausch einer Methyl- gegen eine Phenyl-Gruppe, also beim Vorliegen einer ununterbrochenen Konjugation vom Phenyl- und Azulen-Doppelbindungsystem, kaum berührt.

**H. CHOMSE, Berlin:** Über sedimentmetrische Bestimmung sehr geringer Mengen von Phosphorsäure.

Die Methode der Mengenbestimmung auf Grund von Volumenmessungen hat zu befriedigenden Ergebnissen bisher nur bei Gasen und Flüssigkeiten geführt, während die im Prinzip gleichfalls mögliche Messung des Volumens von Niederschlägen zur Bestimmung eines Stoffes sich nicht bewährte. Obwohl derartige sedimentmetrischen Verfahren bedeutende Vorteile, z. B. in Bezug auf die Schnelligkeit der Durchführung, den Fortfall komplizierter Apparaturen usw. zueignen sind, lassen die wenigen sich bisher diesem Gebiet widmenden Untersuchungen deutlich die großen Schwierigkeiten erkennen, die einer Proportionalität zwischen der gesuchten Stoffkomponente und der Raumerfüllung des aus einer Vielzahl kleiner Partikel bestehenden Sedimentes entgegenstehen. Alle Faktoren müssen so beeinflußt werden, daß im Endeffekt ein Konglomerat gleichmäßig ausgebildeter Krystallchen in stets der gleichen Packung erhalten wird. Bei den Versuchen, die Grundlagen der Sedimentmetrie zu studieren, wurden auch gel-artige Fällungen benutzt und hierbei gefunden, daß sich Phosphorsäure, als phosphormolybdänsaurer Oxychinolin bei Zimmertemperatur gefällt, zur sedimentmetrischen Bestimmung sehr geringer Mengen Phosphorsäure eignet. Es lassen sich so in wenigen Minuten aus vorher ermittelten Eichkurven Phosphormenge von 22—88 P mit einem mittleren Fehler von  $+1,4\gamma$  und  $-0,5\gamma$  P in  $3,3 \text{ cm}^3$  bestimmen. Einige der Faktoren, die auf das Sediment-

volumen Einfluß haben könnten, wurden untersucht. Unwesentlich waren gelöstes Kohlendioxid, Alkali-, Calcium- Magnesiumsalze in etwa 10facher Konzentration der angewandten Phosphor-Menge, ebenso die Temperatur im Gebiet der Zimmertemperatur. Von bedeutendem Einfluß waren dagegen die durch das Zentrifugieren erteilte Beschleunigung und die Gegenwart gewisser Kolloide, wie Kieselsäure, Stärke und Gelatine. Durch Zusatz geringer Mengen (phosphatfreier) Gelatine konnte die untere Grenze der bestimmbarer Phosphor-Menge in den benutzten Versuchsanordnungen bis auf  $5,5\gamma$  vermindert werden. Zum Vergleich wurde eine Pflanzenasche analysiert. Drei sedimentmetrische Bestimmungen hintereinander erforderten insgesamt 2 Stunden und ergaben einen Gehalt von  $1,0\% \text{ P}_2\text{O}_5$ , zwei gravimetrische Bestimmungen als phosphormolybdänsaurer Oxychinolin nach Berg nebeneinander dauerten  $20\frac{1}{4}$  Stunden und ergaben  $1,2\% \text{ P}_2\text{O}_5$ .

Die Untersuchungen der Grundlagen der Sedimentmetrie und ihrer erfolgversprechenden Anwendungen werden fortgesetzt.

#### Freitag Vormittag:

Vorsitzender: E. Thilo.

**E. KORDES, Jena:** Die Anwendung der Molrefraktion zur Aufklärung der Struktur anorganischer Verbindungen<sup>11)</sup>.

Zwischen der Ionenrefraktion  $R$  (in  $\text{cm}^3$ ) und dem Ionenradius eines Ions der Wertigkeit  $z$  in Å besteht folgende vom Vortr. 1939 gefundene empirische Beziehung:

$$\left( \sqrt[3]{\frac{R}{0,602}} \right)^{0,67} = k \cdot r_z \cdot z^{r-1}$$

( $r$  bedeutet den Bornschen Abstoßungsexponenten; die Konstante  $k$  hat für alle edelgasähnlichen Ionen mit 8 Außenelektronen den Wert 1,00, für alle edelgasähnlichen Ionen mit 18 Außenelektronen den Wert 1,196; der Exponent 0,67 ist eine für die Steinsalzstruktur gültige Konstante, die jedoch nur wenig strukturempfindlich ist; die Konstante 0,602 ergibt sich aus der Loschmidtischen Zahl).

Die Molrefraktion anorganischer Verbindungen ist im allgemeinen wegen der zwischen den Atomen wirksamen elektrischen Kräfte keine additive Eigenschaft. Aus der Abweichung der Molrefraktion von der Summe der Ionenrefraktionen kann man Schlüsse auf die Polarisation (Deformation) der Ionen ziehen.

Betrachtet man die meist weniger deformierbaren kleineren Kationen als starre Kugeln, so kann man aus der gemessenen Molrefraktion subtraktiv die Refraktion des Anions in der Verbindung erhalten. Aus den Refraktionen von Kation und Anion erhält man über Gleichung (1) die zugehörigen Ionenradien, deren Summe den Ionenabstand in der Verbindung ergibt. Wie an Hand einer größeren Anzahl Beispiele gezeigt wird, erhält man auf diesem Wege Ionenabstände, die mit den röntgenographisch gefundenen Werten im allgemeinen recht gut übereinstimmen.

Sind bei Verbindungen, die aus 2 Ionenarten bestehen, sowohl die Molrefraktionen als auch die Ionenabstände bekannt, so kann man mittels Gleichung (1) für beide Ionenarten sowohl die Refraktionen als auch die Radien direkt berechnen. Man erhält auf diese Weise für die weniger deformierbaren Ionen Refraktionen und Radien, die von den nach andern, meist subtraktiven Methoden ermittelten Werten in der Regel kaum abweichen.

Mitunter ergibt die Molrefraktion auch bei anorganischen Verbindungen die Möglichkeit, Schlüsse auf die Struktur zu ziehen. So fügen sich die Molrefraktionen der „Pseudo-Orthosilikate“  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nicht in die Molrefraktionen der echten Orthosilikate ein. Beim  $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ -Glas konnte mit Hilfe der Molrefraktion gezeigt werden, daß es einen  $\text{SiO}_4$ -ähnlichen Feinbau haben muß.

Da die Größe der Molrefraktion einer Verbindung nur sehr wenig vom Aggregatzustand abhängt, können obige Betrachtungen sowohl auf den kristallisierten als auch flüssigen oder glasigen und gasförmigen Zustand von Verbindungen angewandt werden, was auch durch zahlreiche Beispiele belegt wird.

**Aussprache:** Chomse, Berlin: Können die Untersuchungen zu einer die Tiedesche Regel begründigenden Auffassung beitragen? **Vortr.:** Infolge starker Polarisationswirkungen zwischen Zn und S haben im ZnS die Kräfte zwischen den Atomen den Charakter homöopolarer Atombindungen angenommen. Daher erhält man bei Zinkblende und Wurtzit bei krystallchemischen Berechnungen mit den Atomradien bessere Übereinstimmung als mit den zugehörigen Ionenradien. Dies dürfte auch bei der Anwendung der Tiedeschen Regel der Fall sein. **Thilo, Berlin:** Wird durch diese Beziehungen die Grundlage aller empirischen Ionenradiantabellen, der Wert von Wasastierna für die Radien des Sauerstoff- und Fluorions, bestätigt? **Vortr.:** Der Proportionalitätsfaktor  $K = 1,196$  bei den edelgasähnlichen Ionen in der empirischen Gleichung ergibt, auf die linke Seite unter die Wurzel gebracht, die Größe  $8/18$ ; dies entspricht dem Quotienten aus der äußeren Elektronenzahl bei edelgasähnlichen und edelgasähnlichen Ionen. Ob diese zahlenmäßige Übereinstimmung nur Zufall oder physikalisch begründet ist, ist vorläufig noch unentschieden. **Thilo,**

<sup>11)</sup> E. Kordes, Z. physik. Chem., B 44, 249 [1939]; Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. 105 [1944] 337 [1944]; Z. physik. Chem. B 44, 327 [1939]; B 43, 135 [1939]; B 50, 194 [1941].

Berlin: Kann man etwas Genaues über den Radius des Zinkions aussagen? *Vortr.*:  $Zn^{2+}$  tritt gegenüber O sowohl mit Koordinationszahl 4 als auch 6 auf. Letztere dürfte vermutlich bei den saueren Silikat-Verbindungen und in Silikatlösungen vorliegen. Der empirische Radius von V.M. Goldschmidt (0,83 Å) und der theoretische von L. Pauling (0,74 Å) beziehen sich auf die Koordinationszahl 6. Ich habe noch keine Zn-Verbindungen mit der KZ 6 in dieser Hinsicht untersucht.

I. N. STRANSKI, Berlin: Über Kondensations-Vorgänge in überhitzten Dämpfen mit mehratomigen Molekülen. (Nach Untersuchungen von A. Korb und K. Becker<sup>12</sup>).

Es wurden spezielle Versuche mit überhitztem Arsenik-Dampf — hauptsächlich mit einem evakuierten und abgeschlossenen Glasegefäß, das Arsenolith als Bodenkörper und eine heizbare Pt-Spirale enthält — ausgeführt. Das Gefäß wird zu diesem Zweck in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur bei den verschiedenen Versuchen auf 200 bis 230° eingestellt ist. Wenn die Temperatur der elektrisch erhitzen Pt-Spirale höher als 700° liegt, so verschwindet der Arsenolith als Bodenkörper und erscheint als Kondensat an der (heißeren) Gefäßwand in unmittelbarer Nähe der Spirale. Das Kondensat erweist sich stets als Arsenolith.

Dieser als neuartig erkannte Kondensationseffekt wird mit der Dissoziation der  $As_4O_6$ -Moleküle in Zusammenhang gebracht. Die  $As_4O_6$ -Moleküle werden stärker adsorbiert, können unter gewissen Bedingungen zu einer Übersättigung gegenüber Arsenolith in der Adsorptionsschicht führen und auch die einmal entstandenen Arsenolith-Kristalle bei ihrem Verdampfen hemmen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt<sup>13</sup>.

Aussprache: Rienäcker, Rostock: In der Nähe des heißen Drahtes wird die Umwandlungsgeschwindigkeit des Kondensates der evtl. dissozierten Produkte in Arsenolith groß sein. Um ein festes Kondensat der u. U. dissozierten Produkte zu erhalten, müßte man die Versuche im strömenden System (im heiß-kalten Rohr) ausführen. Ist dieser Versuch gemacht? *Vortr.*: Es sind solche Versuche ebenfalls ausgeführt. Am besten hat sich die hier mitgeteilte Methode bewährt. Thilo, Berlin: Kennt man die Bedingungen für die Claudetit-Bildung in der Natur? *Vortr.*: Arsenolith wandelt sich in Claudetit um, wenn er oberhalb von etwa 220° C in Gegenwart von Wasser erhitzt wird. Die Entstehung des Claudetit in der Natur dürfte sich unter ähnlichen Bedingungen vollzogen haben. Thilo, Berlin: Ist das Verhalten von Claudetit als Bodenkörper für Ihre Versuche untersucht worden? *Vortr.*: Derartige Untersuchungen sind noch im Gange. Kordes, Jena: Daß bei höheren Temperaturen Strukturen höherer Symmetrie stabiler sind als unterhalb einer Umwandlungstemperatur, ist, wie gesagt, nur eine Regel, nicht aber ein Gesetz. *Vortr.*: Man sollte untersuchen, ob sich die zahlreichen Ausnahmen von dieser Regel klären lassen mit der Annahme, daß die Umwandlungen dann mit einer gleichzeitigen Änderung des Bausteins verbunden sind. Dabei braucht die Bausteinänderung nicht nur in einer Aufspaltung bestehen. Kordes, Jena: Bei der Verminderung der Verdampfung eines Krystalles durch angelagerte andere Moleküle müßte doch wohl die Voraussetzung sein, daß diese im kryst. Zustand auf dem als Unterlage dienenden Krystall gesetzmäßig aufwachsen könnten. *Vortr.*: In dem hier betrachteten Fall handelt es sich um eine sich ständig erneuernde Blockierung der Wege, die normal zur Verdampfung eines Krystals führen, durch adsorbierte Moleküle, (deren Konzentration in der Dampfphase abnorm hoch ist) die zwar artfremd sind, die aber durch Rekombination in arteigene übergehen können. Die Voraussetzung, daß die fremden Moleküle im krystallisierten Zustande auf dem als Unterlage dienenden Krystall gesetzmäßig aufwachsen können, ist nicht erforderlich, da die Wirksamkeit einzelner adsorbiertener Atome betrachtet wurde.

K. MOLIERE, Berlin: Über die Strukturabweichungen in den Oberflächen von Ionenkrystallen. (Bericht über eine gemeinsam mit I. N. Stranski durchgeführte Untersuchung).

Bei den bisher vorliegenden Berechnungen der Gleichgewichtskonfiguration der Steinsalz-Würfeloberfläche sind bisher nur die Verrückungen der Oberflächenionen in der Richtung senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt worden (Lennard-Jones u. Dent<sup>14</sup>). Für die Ermittlung der wahrscheinlichsten tangentialen Verzerrung des Oberflächengitters braucht man nur einige wenige Konfigurationsarten der Oberfläche heranzuziehen, die sich durch hohe Flächen-symmetrie auszeichnen. Diese Typen ergeben sich entweder aus gittertheoretischen Betrachtungen oder aus der chemisch einleuchtenden Annahme, daß in der Oberfläche, aufgefaßt als ein Übergangszustand zwischen dem Koordinationsgitter des Krystallinnern und dem Dampfzustand, die Moleküle des Dampfes gleichsam vorgebildet vorliegen könnten. Die Rechnung wird, wie bei Lennard-Jones, unter der vereinfachten Annahme durchgeführt, daß nur die Ionen der obersten Netzebene im Felde der übrigen polarisiert und in ihren Lagen verändert sind. Es ergibt sich, daß bei geringen Ionenpolarisierbarkeiten die OberflächenNetzebene tangential unverzerrt bleibt. Bei höheren Polarisierbarkeiten ist die Größe der tangentialen Verzerrung, die sich aus dem Maximum der Gitterenergie errechnen läßt, von der Größe des Quotienten

<sup>12</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 93 [1947].

<sup>13</sup> Vgl. Naturwiss. 33, 220 [1946]; Z. Naturforsch. 2, 173 [1947].

<sup>14</sup> Proc. Roy. Soc. [London] A 121, 247 [1928].

$\alpha/\delta^3$  abhängig ( $\alpha$  = mittlere Polarisierbarkeit der Ionen,  $\delta$  = Gitterkonstante). Die Grenze liegt ungefähr beim Steinsalz. Die ausgeprägte Molekelstruktur der Oberfläche ist beim LiJ zu erwarten (wenn man nur die Alkalihalogenide in Betracht zieht). Die wahrscheinlichste Konfiguration der Oberfläche ist ein „Streilengitter“, das zweidimensionale Analogon des Schichtengitters. Die Streifen, getrennt durch Oberflächenrisse, sind parallel zu den Würfelkanten angeordnet. An den Kanten sind diese Risse noch vertieft.

Durch die Strukturveränderung erhält die (100)-Netzebene als Oberfläche statt der vierzähligen eine zweizählige Symmetrie. Für eine entsprechende Form von Ätzfiguren und Streifungen bei Alkalihalogeniden liegen in der Literatur Anhaltspunkte vor. — Eine gegenseitige Beeinflussung der Strukturen benachbarter Flächen über gemeinsame Kanten hinweg könnte zu einer Auszeichnung bestimmter Zonen führen, also die Symmetrie des Krystallkörpers (Habitus) gegenüber der kystallographischen Symmetrie verringern. Beim Nadelwachstum des  $NH_4Cl$  (hier allerdings CsCl-Gitter) könnte dieser Fall vorliegen.

Die Annahme, daß sich die Oberflächenrisse möglicherweise in das Krystallinnere ausdehnen können, führt zu einer Erklärung der Experimente über die Reißfestigkeit und das Gleitvermögen von NaCl-Kristallen. In zwei Würfelflächen mit gemeinsamer Kante stellen die molekularen Risse die Spur der Salzketten (001) in der Oberfläche dar. Sie können, besonders an der Kante, leicht zu größeren Rissen vertieft werden. Durch Anlösen der Krystalle werden die Kanten entfernt, dafür entstehen Stufen, an denen die molekularen Risse die Spur möglicher Gleitebenen (011) bildet. Beim Anlösen wird also eine Erhöhung der Reißfestigkeit und des Gleitvermögens erfolgen, während beim Weiterwachsen mit dem Wiederentstehen der Kanten die Reißfestigkeit wieder abnehmen wird, wie es die Experimente auch feststellen.

Aussprache: Plieth, Berlin: weist zur Untersuchung der Strukturabweichungen in der Oberfläche auf die Anwendung von Atomstrahlen an Stelle von Elektronenstrahlen hin, um so bessere, nur durch die Oberfläche bedingte, Beugungseffekte zu erhalten. Die Registrierung der gebeugten Strahlen dürfte allerdings einige Schwierigkeiten bereiten. *Vortr.*: Die größte Schwierigkeit für genaue Messungen mit Molekularstrahlinterferenzen dürfte die Homogenisierung der Teilchengeschwindigkeit sein. Chomise, Berlin: Es wäre von großem Interesse, auch die Zustände an den inneren Oberflächen der Realkristalle (im Sinne der Smekalschen Vorstellungen) zu ermitteln. Lassen sich die mitgeteilten Ergebnisse hierfür verwerten? *Vortr.*: Berechnungen für innere Oberflächen sind nicht durchgeführt. Es ist durchaus möglich, daß die Strukturveränderungen für das Problem der Blockstruktur von Bedeutung sein werden. Thilo, Berlin: Würde eine Adsorptionsschicht von Luft oder Wasserdampf auf den Krystalloberflächen die Ausbildung der berechneten Anordnung der Ionen in der Oberflächenschicht verhindern oder aufheben? *Vortr.*: Je nach der Art der absorbierten Atome ist eine stärkere oder geringere Veränderung der errechneten Oberflächenstrukturen anzunehmen. Kordes, Jena: Kann man die Veränderung der Ionenabstände an der Oberfläche von Krystallen durch Elektronenbeugungsaufnahmen nachweisen? *Vortr.*: Mit der Elektronenbeugungsmethode bekommt man niemals reine Kreuzgitterinterferenzen, sondern es wirken immer eine größere Anzahl von Netzebenen zusammen. Unterschiede der Abstände der obersten Netzebenen haben sich deshalb bisher nicht sicher nachweisen lassen. Die tangentiale Deformation des Oberflächengitters dürfte sich nur in den Intensitäten der Beugungsreflexe bemerkbar machen. Stranski, Berlin: Die experimentelle Bestimmung von Oberflächenstrukturabweichungen müßte sich am günstigsten bei CsF-Kristallen bestimmen lassen, was bis jetzt noch nicht versucht worden ist. — Die Zunahme der Reißfestigkeit von in der eigenen Schmelze angelösten NaCl-Stäbchen ist von Jenckel gemessen worden. Dadurch ist es wohl am deutlichsten erwiesen, daß nur durch das Ablösen selbst die Festigkeitszunahme bedingt wird.

A. LÜTTRINGHAUS, Halle: Molekulare Oberfläche und Schmelzwärme. Vgl. in diesem Heft der Ztschr. die ausführliche Arbeit.

W. SCHULZE, Rostock: Zur Deutung der Partialdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische.

*Vortr.* zeigt, daß bei binären Flüssigkeitsgemischen ein Zusammenhang zwischen relativen Partialdrücken ( $p/p^0$ ) und Konzentration (Molbruch  $x$  gemäß dem Raoult'schen Gesetz  $(p/p^0)_A = 1 - x_B$ ) auch in verdünntesten Lösungen dann nicht erwartet werden kann, wenn Anreicherung oder Verarmung der einen Komponente (z. B. B) in der Grenzfläche Flüssigkeit-Dampf vorliegt. Dies muß deswegen so sein, weil nur die Grenzfläche direkt an die Gasphase grenzt, nicht aber das Innere der Flüssigkeit. Direkt bestimmend für die Konzentrations-Abhängigkeit des Partialdruckes muß also die Zusammensetzung der Grenzfläche sein.

Bei Anreicherung von B in der Grenzfläche bewirken die ersten Zugaben von B eine starke Abnahme der A-Moleküle in der Grenzfläche, weswegen der Partialdruck von A steil abfallen muß. Ein solches System zeigt starke positive Abweichungen von der Raoult'schen Geraden und besitzt starke Entmischungstendenz. Die p-Kurven ausschließlich solcher Systeme ergeben bei geringen Konzentrationen in der Tat auch häufig experimentell den steilen Abfall von p. Bei Verarmung der Grenzfläche B verschwinden bei den ersten Zugaben von B alle B-Moleküle im Inneren der Flüssigkeit. Daher wird sich  $p_A$  zunächst

garnicht ändern. Solche Anreicherung bzw. Verarmung ist aus Messungen der Oberflächenspannung lange bekannt und wird mit Literaturdaten (z. B.  $C_2H_5OH + HOH$ ) belegt.

Eine empirisch gefundene Näherungsformel für p

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_A = \frac{1}{1 + k \cdot \left(\frac{x_B}{1 - x_B}\right)^a}$$

wird allen diesen Tatsachen gerecht und gibt gleichzeitig die in der Literatur vorhandenen Messungen von p (etwa 40 Systeme organischer Flüssigkeitsgemische) über den ganzen Konzentrationsbereich bemerkenswert gut wieder. Positive Abweichungen vom Raoultischen Gesetz werden auch durch  $a < 1$ , negative durch  $a > 1$  wiedergegeben, während für  $a = K = 1$  das Raoultische Gesetz folgt. Die Bedeutung der Konstanten a und k soll durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Eine kinetische Deutung der Formel mittels der Langmuirschen Theorie der Adsorption ist möglich.

Die vorgetragene Theorie erklärt auch, warum bei Systemen mit angereicherter Grenzphase je nach der zur p-Messung verwendeten Methode verschiedene Meßdaten am gleichen System erhalten werden. Eine Destillationsmethode erzeugt bei der Verdampfung laufend neue Oberflächen, so daß jede entstehende Dampfblase mit der Konzentration im Innern der Flüssigkeit im Gleichgewicht war, während durch Methoden, die immer die gleiche Grenzfläche zur Messung benutzen (Mitführungsmethode, Interferometer) Partialdrücke erhalten werden, die mit der Grenzflächenkonzentration im Gleichgewicht stehen. (Beleg durch Literaturdaten am System  $C_2H_5OH + HOH$ ).

**Aussprache:** Stranski, Berlin: Die vom Vortr. mitgeteilte Gleichung ist eine Interpolationsformel, die als solche zu werten ist und offenbar innerhalb gewisser Konzentrationsintervalle gute Dienste leisten kann. Ihre theoretische Begründung ist aber unstatthaft. Es ist offenbar sinnlos, zu behaupten, daß der Zustand in der Dampfphase im Gleichgewicht nicht auf Grund des Zustandes im Innern der flüssigen Phase, sondern nur auf Grund des Zustandes in der Grenzschicht abzuleiten wäre. Da der Zustand in der Grenzschicht eindeutig durch den Zustand im Innern der flüssigen Phase bedingt ist, muß sich der Zustand in der Dampfphase stets auch direkt aus diesem Innern der flüssigen Phase herleiten lassen. **Vortr.:** Ein Verstoß gegen die Thermodynamik scheint mir deswegen nicht vorzuliegen, weil es unvorstellbar ist, daß ein gegebenes flüssiges System anders als über eine und nur eine ganz bestimmte Grenzphase an den Gasraum grenzen kann. Man darf in den Gedankenexperimenten der Thermodynamik zwar etwas annehmen, was nicht realisierbar ist (z. B. halbdurchlässige Membranen). Man darf jedoch nichts annehmen, was unvorstellbar ist, also nicht einmal in Gedanken realisierbar ist. Daraus folgt, daß das kompakte Innere einer Flüssigkeit keinen Dampfdruck besitzt, denn es kann nicht direkt an den Gasraum grenzen. **E. Kordes, Jena:** Die aufgestellte empirische Beziehung ist fraglos von hohem Wert. Mit der Deutung der Vorgänge bei der Verdampfung bin ich jedoch nicht einverstanden. Die neue empirische Beziehung hat anscheinend in erster Linie bei hoher Konzentration des zugesetzten Stoffes Gültigkeit, paßt sich dagegen für extrem verdünnte Lösungen nicht dem thermodynamisch begründeten Raoultischen Gesetz an. Hieraus darf man aber noch keineswegs folgern, daß die thermodynamischen Gesetze bei verdünnten Lösungen nicht erfüllt werden. Auch der vorgetragene Versuch einer neuartigen kinetischen Deutung der Verdampfungsvorgänge macht die thermodynamischen Gesetze der chemischen Gleichgewichtslehre noch nicht ungültig. Ich bin überzeugt, daß in den empirischen Konstanten, thermodynamische Größen des Systems, wie z. B. die Mischungswärmen verborgen sein werden. Es käme also darauf an, aus der empirischen Beziehung, die für konzentrierte Lösungen offenbar eine besonders glückliche Gestalt hat, die in ihr enthaltenen thermodynamischen Größen klar herauszuarbeiten. **Vortr.:** Die Konstanten a und k meiner Näherungsformel müssen ganz sicher die thermodynamischen Größen des Systems enthalten. Untersuchungen hierüber sind im Gange. Da es sich um eine Näherungsformel handelt, werden für diese Deutung noch Erweiterungen nötig sein. — Eine thermodynamische, d. h. nur die drei Hauptätze enthaltene Ableitung des Raoultischen Gesetzes gibt es nicht. Immer werden bei der Ableitung die kinetischen Vorstellungen benutzt, die Van't Hoff zur Aufstellung der Gleichung  $P \cdot v = n \cdot RT$  für den osmotischen Druck P geführt haben. Nur mit Hilfe dieser, nicht aus der Thermodynamik erschlossenen Beziehung ergibt sich das Raoultische Gesetz. Daher braucht auch meine auf andere kinetische Vorstellungen gegründete Näherungsformel nicht der Thermodynamik zu widersprechen.

Freitag Nachmittag:

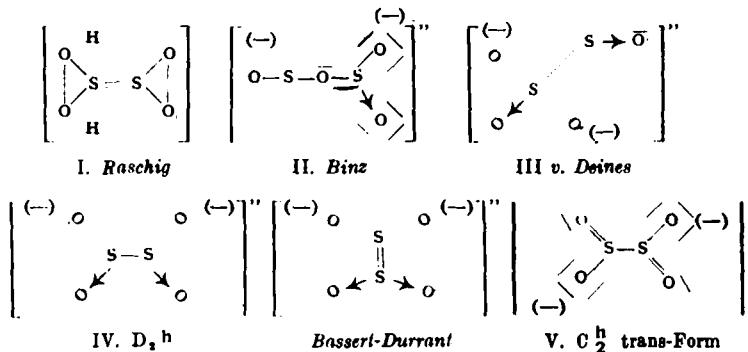
Vorsitzender: H. Wienhaus.

**A. SIMON, Dresden:** Die Konstitution der Dithionite und Metabisulfite. (Nach Versuchen von H. Küchler und K. Waldmann).

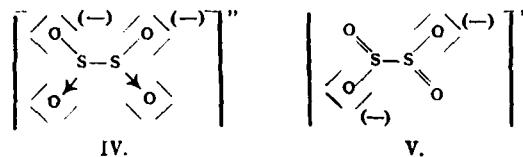
Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, alle Operationen von der Lösung der Salze über die Fällung in die Kuvette bis zur Titration auch der Belichtung unter völligem Ausschluß von Sauerstoff vorzunehmen. Die 98%igen Präparate der Dithionite wiesen nach der Belichtung noch einen Gehalt von 97% auf. Da die Raman-Spektren von Na- wie K-Salzen in etwa 20%igen

wie auch 5%igen wäßrigen Lösungen völlig übereinstimmen, besteht kein Zweifel, daß man in allen Fällen das Spektrum des  $S_2O_4^{2-}$ -Ions zur Beobachtung bringt und  $HSO_4^-$ -Ionen nicht auftreten. Das Spektrum besteht aus 6 Linien, deren stärkste bei  $465 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Durch Rechnung bei Annahme vereinfachter Modelle unter Verwendung der Federkonstanten der S-S-Bindung aus der Molekel  $S_2Cl_4$  kann gezeigt werden, daß die Frequenz  $465 \text{ cm}^{-1}$  einer S-S-Einfachschwingung zugehört, die wegen der Größe des Schwefel-Valenzwinkels (in der Nähe von 90 Grad) siemlich unbeeinflußt von der Kette beobachtet wird. Für die S-S-Doppelbindungs schwingung berechnet sich  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Die von Raschig (I), Binz (II), v. Deines (III) und Bassett u. Durrant aufgestellten Konstitutionsformeln sind mit einer einfachen S-S-Bindung nicht in Einklang. Da das Spektrum auch bei extrem langen Belichtungszeiten nicht mehr als 6 Linien zu beobachten gestattet, muß eine hochsymmetrische Molekel vorliegen, wie sie durch die Formel IV und V dargestellt werden kann.



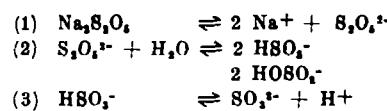
Form IV hat die Symmetrie  $D_{2h}$  und Form V  $C_{2h}$ . Für beide gelten die gleichen Alternativverbote bezüglich der Linienzahl. Die Ansicht von Bassett u. Durrant, wonach 2 tautomere Formen nebeneinander vorliegen, kann aus der Linienarmut des Spektrums als nicht zutreffend verneint werden. Die beim Wasserstoffperoxyd und Hydrizin beobachtete Form mit um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten  $SO_2$ -Gruppen kommt hier wohl ebensowenig in Frage, wie die mit der Doppelbindung der cis-Form, da diese Formen mehr Linien (12) im Raman-Effekt erlauben würden. Abgesehen von einigen pseudoebenen Formen bleiben also für das  $S_2O_4^{2-}$ -Ion die beiden folgenden Konstitutionen offen:



Nach Untersuchungen von Clow, Kirton u. Thompson ergeben Messungen der diamagnetischen Depression der S-O-Bindungen in fast allen Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen ausgeglichen Bindungen, so daß auch für das  $S_2O_4^{2-}$ -Ion aus Analogie mit allem Vorbehalt geschlossen werden kann, daß es ausgeglichenen Bindungen hat und so Form IV wahrscheinlicher ist, als die mit Doppelbindungen in trans-Stellung. Aus dem Linienspektrum ist weiterhin kein Anhaltspunkt für freie Rotation der  $SO_2$ -Gruppe um die S-S-Achse zu entnehmen.

Die Frequenzhöhe der Wasserbande des Lösungsmittels gegenüber reinem Wasser ist stark erniedrigt. Es wird daraus eine dynamische Wechselwirkung zwischen Wasser und dem  $S_2O_4^{2-}$ -Ion abgeleitet. Bei den Pyrosulfit-Lösungen läßt sich nachweisen, daß Kationen am Schwingungsvorgang nicht beteiligt sind. Aus Modell-Berechnungen ergibt sich, daß die S-S-Einfachbindung des  $S_2O_4^{2-}$ -Ions bei  $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$  liegen müßten. An alkalierten und verdünnten Lösungen wird der Beweis geführt, daß die wäßrigen Lösungen von Pyrosulfiten keine Ionen oder Moleküle mit S-S-Bindung enthalten. In diesen Lösungen befinden sich mehrere Ionen-Arten nebeneinander im Gleichgewicht. Auf Grund von  $pH$ -Messungen wird nachgewiesen, daß es keine  $S_2O_4^{2-}$ - und  $HSO_4^-$ -Ionen sein können. Durch das Auftreten einer SH-Frequenz und an Hand von Aufnahmen an alkalischen, sauren und verdünnten Pyrosulfit-Lösungen wird der Schluß abgeleitet, daß in der Lösung die beiden isomeren Pyrosulfite-Ionen  $HSO_4^-$  und  $O_2SOH^-$  neben kleinsten Mengen  $SO_3^{2-}$  vorhanden sind.

Die mit der Zeit nach dem Lösen von Pyrosulfiten auftretenden Intensitätsverschiebungen sind eine Isomerisations-Umlagerung, wobei das stabilere Ion dasjenige mit einer direkten SH-Bindung ist. Die bisher nur an den Estern experimentell nachgewiesene Tautomerie wird hier auch für die sauren Salze durch das Auftreten der SH-Frequenz direkt sichtbar gemacht. Die Versuche lassen mit Sicherheit erkennen, daß in Pyrosulfit-Lösungen folgende Gleichgewichte bestehen:



Aus den Untersuchungen der salzsauren Lösungen folgt, daß freie schweflige Säure sofort hydratisiert und praktisch nur gelöstes  $SO_3^{2-}$  vorliegt. Die Neutralisation der Pyrosulfite durch Laugen verläuft langsam und betrifft

zuerst nur das Ion  $O_2SOH^+$ , während sich  $HSO_3^-$  langsam in dieses umlagert. Aus den Intensitätsmessungen, der Anzahl der Linien und verschiedenen belichteten Lösungen von  $K_2SO_4$  wird für das  $SO_3^{2-}$ -Ion eine pyramidale Struktur der Symmetrie  $C_{3v}$  diskutiert. Auch für die Bisulfitionen werden Pyramidalstrukturen der Symmetrie  $C_{3v}$  wahrscheinlich gemacht. Die Federkonstante der SO-Bindung wird zu  $8,8 \times 10^5$  Dyn/cm berechnet.

**H. WIENHAUS**, Dresden-Tharandt: Ein neuer krystallisierter Stoff aus Lärchenterpentin.

Das Lärchenharz, der Venetianische Terpentin, von *Larix decidua* Mill. (*L. europaea* D. C.) unterscheidet sich vom Kiefern- und Fichtenharz sowohl durch die Gewinnungsweise wie durch den höheren Gehalt an neutralen Stoffen, wie ihn auch der Edeltannen-Terpentin zeigt. Schon die Harzsäuren der Lärche (und der Tanne) haben eine geringere Neigung zu krystallisieren als die der Kiefer und Fichte. Ob man früher schon aus dem höher siedenden Neutralanteil jemals eine feste Verbindung gewonnen hat, ist sehr fraglich.

Zunächst werden die physikalischen Kennzahlen und analytischen Merkmale von Lärchen-Terpentinöl und -Terpentin aus Osttirol mitgeteilt, die E. Engelmann<sup>15)</sup> ermittelt hat. Aus den Säurezahlen zweier Terpentine errechnet sich der Gehalt an Harzsäuren  $C_{20}H_{36}O_2$  zu 38, an Neutralteilen zu 62% im Durchschnitt. Die Esterzahl erhöhte sich nach Acetylierung des Terpentins von 63 auf 84, ein Hinweis auf geringen Gehalt an freien Alkoholen, den auch die Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin anzeigt. Die entsprechenden Zahlen wurden nach Abtrennung der Harzsäuren mit verd. Kalilauge am Neutralteil der Terpentine festgestellt. Das Siedeverhalten des unter 12 mm Druck abdestillierten Terpentinöls (14%), die Elementaranalyse, Dichte und optischen Daten der Fraktionen ließen auf bicyclische Terpene schließen. Durch die Bildung des Nitrosochlorides, Nitrobenzylamins und der Pinonsäure wurde  $\alpha$ -Pinen (mit schwacher Linksdrehung) als Hauptbestandteil nachgewiesen. Aus der physikalischen und chemischen Untersuchung der Fraktionen der Vakuumdestillation der höhersiedenden Neutralteile ging zunächst hervor, daß Sesquiterpene im Lärchenharz keine erhebliche Rolle spielen, vielmehr die Siedetemperaturen im Bereich der Diterpene und ihrer Derivate liegen. Bemerkenswert war das Ansteigen der Esterzahl mit dem Siedepunkt. Eine Abspaltung von Essigsäure bei der Destillation des Lärchen-Resens ist von A. Tschirch und G. Weigel festgestellt worden.

Überraschend und wichtig war nun die Beobachtung, daß einige dieser höheren Fraktionen zu krystallisieren begannen. Dieser Erscheinung ist Pilz 1944 in seiner Tharandter Doktorarbeit nachgegangen, die leider wegen der letzten Kriegsereignisse und ihrer Folgen nicht zu Ende geführt werden konnte. Bis jetzt steht aber fest, daß der nur langsam krystallisierende Stoff ein Acetat der Formel  $C_{20}H_{36}O_4$  ist, nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 82° schmilzt, sich beim Liegen an der Luft gegen Permanganat und bei Versuchen zur katalytischen Hydrierung als gesättigt erwies und beim Verseifen neben Essigsäure einen Alkohol  $C_{10}H_{22}O_2$  ergibt, der rascher krystallisiert und bei 102° schmilzt. Nach seiner Beständigkeit gegen Chromsäure<sup>16)</sup> scheint der Alkohol eine tertiärer zu sein und das zweite Sauerstoffatom in Oxyd-Bindung zu enthalten. Die durch Elementaranalyse ermittelte Bruttoformel, der Sättigungsgrad und die Molekularrefraktion weisen auf eine tetracyclische Verbindung  $C_{20}H_{36}O_2$  der Diterpen-Reihe hin. Ihre weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

**W. LANGENBECK**, Greifswald: Katalytische Wirkungen und Spezifität von o-Chinonen (nach Versuchen mit O. Tarhan, G. Keitel und B. Hirsch).

Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt, daß die katalytische Wirkung der Aktivkohle bei der Dehydrierung der  $\alpha$ -Aminosäuren und des Schwefelwasserstoffs auf der Anwesenheit von chinoiden Gruppen auf der Oberfläche der Graphitkristalle beruht. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß man mit o-Chinonen die gleichen Wirkungen erzielen kann.

Ferner werden durch o-Chinone die 1,3-Bis-(dialkylamino)-butene in 1-Dialkylamino-butadiene und sekundäre Amine gespalten. Auch die Umwandlung von  $\beta$ -Dialkylamino-ketonen in  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone wird durch o-Chinone beschleunigt. Die ursprünglich geringe Spezifität der o-Chinone läßt sich durch Substitution erhöhen. 2,7-Dinitro-9,10-phenanthren-chinon wirkt auf Aminosäuren wenig ein, spaltet aber rasch Diaminobutene. Das Umgekehrte gilt von 1,2-Anthracenchinon. Die organischen Katalysatoren werden also durch geeignete Substitution den Fermenten in doppelter Hinsicht ähnelicher. Sie werden aktiver und gleichzeitig spezifischer..

In der Reihe: 9,10-Phenanthrenchinon → 2-Nitro-9,10-phenanthrenchinon → 2,7-Dinitro-9,10-phenanthrenchinon wurde ein neuer Fall einer mehrstufigen Aktivierung gefunden.

**Aussprache:** Nitzschke, Berlin: Wie verhält sich das o-Benzochinon im Vergleich zu den o-Naphtho- und Phenanthrenchinonen? Vortr.: Es ist möglich, daß aus den kondensierten Chinonen durch Abbaureaktionen intermedial o-Benzochinon gebildet wird; da es selbst jedoch relativ unbeständig ist, ist ein Arbeiten mit o-Benzochinon sehr schwer, so daß seine katalytische Wirkung noch nicht untersucht worden ist. Lütringhaus, Halle: Die Dehydrierung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch o-Chinone gehorcht offenbar einem ähnlichen

<sup>15)</sup> Diplomarbeit, Dresden-Tharandt 1936.

<sup>16)</sup> H. Wienhaus, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 322 [1914]; u. W. Teibl, ebenda 56, 1648 [1923].

Chemismus wie die Criegeesche Glykolspaltung. Vortr.: hält dies für wahrscheinlich. Lütringhaus, Halle: Die Nitro-Gruppen bewirken wahrscheinlich eine ausgesprochene Orientierung der Substratmolekeln auf die Katalysatormolekeln und scheinen besonders geschickt gewählt. Es wäre interessant, ob andere Substituenten, die weniger die Bildung von Molekельverbindungen begünstigen, allgemein schwächer wirken. Vortr.: Amino-Gruppen zeigten sich in der Tat weniger wirksam. Lütringhaus, Halle: Bestehen Beziehungen zum Oxydationspotential? Vortr.: Ja, aber sie sind nicht die einzigen Faktoren der Spezifität. Negelein, Berlin: Vor drei Jahren teilte O. Warburg mit, daß Chinon durch Granula von Chloroplasten bei Belichtung unter Abspaltung von Sauerstoff reduziert wird. In der Bilanz wird Wasser dehydriert, wobei aus Chinon Hydrochinon entsteht. Die notwendige Energie wird durch das vom Chlorophyll absorbierte Licht geliefert. Da Chinon-Derivate, z. B. als Vitamin K, in grünen Pflanzenzellen vorkommen, ist diese photochemische Abspaltung von Sauerstoff im Hinblick auf den Mechanismus der Kohlensäureassimilation interessant. Vortr.: Man sollte das Verhalten der o-Chinone bei dieser Photoreaktion untersuchen.

**H. SCHEIBLER**, Berlin: Thiophenverbindungen mit chemotherapeutischer Wirksamkeit.

Thiophen-Derivate, die Isologe von Benzol-Derivaten mit pharmakologischer Wirkung sind, wurden mehrfach synthetisch erhalten<sup>17)</sup> und festgestellt, daß Übereinstimmung der anästhetischen, antipyretischen, analgetischen und Harnsäure ausschwemmenden Eigenschaften vorliegen. Ein unterschiedliches Verhalten von Benzol- und den isologen Thiophen-Verbindungen ist zu erwarten, wenn der Thiophen-Ring im Körper aufgespalten wird und die pharmakologische Wirkung erst nachträglich zur Geltung kommt.

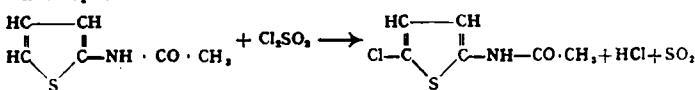
Während Thiophen selbst Giftwirkungen zeigt, bilden Thiophen-Homologe die wirksamen Bestandteile der aus bituminösen Schiefern gewonnenen Teeöl. Außerdem bekannte Ichthyol werden auch noch andere Präparate aus Schieferölen verschiedener Herkunft hergestellt, braunschwarze, teerartige Massen von eigenartigem Geruch, die in Wasser löslich oder mit ihm emulgierbar sind.

Zur Gewinnung von Heilstoffen aus schwefelreichen Schieferölen mit weniger unangenehmen äußeren Eigenschaften sind zwei Wege eingeschlagen worden. Entweder wird das rohe Schieferöl einem Reinigungsverfahren unterworfen, bei dem die Thiophen-Homologen erhalten bleiben<sup>17)</sup> oder die Sulfonierung wird unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen so durchgeführt, daß keine dunkel gefärbten Kondensationsprodukte entstehen.

Vortr. zeigt, daß man bei den verschiedenen aus Schieferölen erhaltenen Präparaten folgende drei Bestandteile unterscheiden muß, die für die therapeutische Wirkung von Bedeutung sind: 1) Die ursprünglich in den rohen Schieferölen bereits vorhandenen Thiophenhomologen, 2) die aus ihnen durch Sulfonierung gebildeten sulfonsauren Salze von Thiophenhomologen, 3) die gleichfalls bei der Sulfonierung gebildeten Sulfone von Thiophenhomologen.

Es ist beabsichtigt, weitere Thiophen-Derivate in den Kreis der auf chemotherapeutische Wirkung zu untersuchenden Substanzen einzubeziehen.

Beim Sulfanil-2-thiophenid<sup>18)</sup> = Sulfathiophen, sind die festgestellten chemotherapeutischen Wirkungen in erster Linie auf den Sulfanilsäurerest zurückzuführen. Die Darstellung wurde verbessert, indem die als Zwischenprodukt dienende Acetyl-Verbindung nicht durch Kochen mit starker Salzsäure verfeist, sondern durch Alkohol und Chlorwasserstoff umgesetzt wurde. Zur Darstellung von 2-Aminothiophen-5-sulfonsäure, dem Thiophen-Isologen der Sulfanilsäure verbietet sich das zur Darstellung der Sulfanilsäure übliche Verfahren wegen der Empfindlichkeit des 2-Aminothiophens. Für Umsetzungen geeignet ist die beständige Acetyl-Verbindung Acet-thiophenid. Mit Sulfurylchlorid trat nicht die erwartete Reaktion unter Bildung des Sulfochlorids ein, sondern es erfolgte Chlorierung am Thiophen-Kern:



Bei der Behandlung von Acethiophenid mit 100%iger Schwefelsäure (5 min bei 100°) erfolgt Sulfonierung unter Abspaltung der Acetyl-Gruppe. Die gebildete Sulfonsäure fällt auf Zusatz von Äther als farbloses, kristallines Pulver aus, das trocken und in wässriger Lösung beständig ist. Der Analyse nach handelt es sich um eine Aminothiophendisulfonsäure.

Aminothiophen-disulfonsäure läßt sich in Gegenwart von Dimethylanilin in wässriger Lösung diazotieren und kupplern.

Die Amino-Gruppe konnte durch Diazotierung mit Äthylnitrit und Verkochen der isolierten Diazoverbindung mit Alkohol abgespalten werden. Die Thiophendisulfonsäure (Sulfogruppen wahrscheinlich in 3- und 5-Stellung) wurde als Bariumsalz isoliert.

Auch bei 2-Amino-thiophen-5-carbonsäure, die mit p-Aminobenzoësäure in Beziehung gebracht werden kann, sind pharmakologische Wirkungen zu

<sup>17)</sup> Vgl. W. Steinkopff: Die Chemie des Thiophen (Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1941) S. 29.

<sup>18)</sup> H. Scheibler, DRP 327 050 u. 331 793.

<sup>19)</sup> R. W. Bost u. Ch. F. Starness, J. Amerik. chem. Soc. 63, 1885 [1941]; E. Berlin, J. Laudon u. B. Sjögren, Chem. Zbl. 1942, 1 2395.

erwarten. Im Gegensatz zu dem beständigen Äthylester, dem Thiophenisologen des Anästhesins<sup>10)</sup>, polymerisiert sich die freie Aminosäure sofort bei ihrer Isolierung. Man müßte sie für therapeutische Zwecke in Form geeigneter, beständiger Derivate, etwa des Amids oder am Stickstoff substituierter Amide, zur Anwendung bringen.

G. DREFAHL, Rostock: Über Oxyzellulosen.

Die Widersprüche in der Auslegung von Messungsergebnissen auf dem Gebiete der Oxyzellulosen finden ihre Begründung einerseits in der mangelnden Einheitlichkeit und Reinheit der Oxyzellulosen, und zum anderen in der geringen chemisch-präparativen Bearbeitung dieses Gebietes. Im NO<sub>2</sub> ist nun ein Oxydationsmittel gegeben, das, wie in einer ganzen Reihe von Synthesen aus der niedermolekularen Kohlehydratchemie bewiesen werden konnte, nur primäre CH<sub>2</sub>OH-Gruppen in Carboxyl-Gruppen überführt.

Die Anwendung der Methode auf trockenes Cellulosematerial führt zu morphologisch völlig unveränderten Oxyzellulosen. Chemisch dagegen sind sie tiefgreifend umgewandelt. Ihre Alkalilöslichkeit, die Bildung von Metallsalzen und die Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Furfurol beim Erhitzen mit Salzsäure lassen sich zwangsläufig mit der Annahme einer Uronsäure-Gruppierung vereinbaren. Das Absinken der Viskosität und der starke Anstieg der Kupferzahl bei zunehmender Oxydation entsprechen der Anschauung eines oxydativen Abbaues. Zur Überprüfung dieser Auslegung wurde der Polymerisationsgrad einer Oxyzellulosen-Reihe in Kupferoxyd-Ammoniak gemessen. Die hierbei erhaltenen Meßwerte sind jedoch nicht als reelle Werte anzusprechen, sondern sind das Ergebnis eines alkalischen Abbaues der oxydierten Faserbereiche.

Dieser Sekundärabbau durch Alkalien erklärt auch den auffälligen Anstieg der Kupferzahlen mit zunehmendem Oxydationsgrad, so daß man nicht auf die Annahme von  $\alpha$ -Oxyketonen angewiesen ist, die, wie zu erwarten, nicht nachgewiesen werden konnten. Die Zunahme z. B. der Jodzahl ist eindeutig abhängig von der Alkalität der Hypojodit-Lösung.

Aus diesen und weiteren Gründen wird der Theorie des oxydativen Abbaues die Anschauung der Oxydation als eine topochemische Reaktion entgegengestellt. Der zu beobachtende Abbau ist eine durch Alkalien bedingte sekundäre Reaktion.

Die Untersuchungen zur Klärung des Mechanismus dieses Abbaues an Hand von Modellsubstanzen und an den Oxyzellulosen selbst sind noch nicht abgeschlossen.

Aussprache: Umstätter, Berlin: bemerkt zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung, daß die Viskosität von der Masse der kinetischen Einheiten abhängt. Diese können aber sowohl größer als auch kleiner sein als das was der organische Chemiker unter dem Molekulargewicht versteht. Größer sind diese Einheiten dann, wenn Aggregationserscheinungen (Solvatation, Schwarmbildung, Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen und dgl.) auftreten. Kleiner sind die dann, wenn Disaggregationserscheinungen (freie Drehbarkeit, Unstarrheit der Moleküle oder sonstige intramolekulare Bewegungen ohne Lösung der Valenz) auftreten. Es gibt zwar auch schon theoretische Ansätze für eine exakte viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung, die auf einer Verallgemeinerung des Debyeschen Relaxationsgesetzes beruhen, aber eine experimentelle Bestätigung steht noch aus. Bis dahin sind die altbewährten Methoden der organischen Chemie noch eine sicherere Grundlage zur Bestimmung der Summe aller valenzchemisch verbundenen Atomgruppen, als die bisherigen Viskositätsgesetze. Vortr.: Es soll nicht wieder einmal der Versuch gemacht werden, mit Hilfe einer chemischen Methodik absolute Zahlenwerte auch z. B. über den Polymerisationsgrad festzulegen, als vielmehr in Fällen, wo theoretisch unzureichend fundierte Meßergebnisse und die Erfahrungen eines präparativen Experimentes sich gegenüberstehen, die überlegene Beweiskraft dem Experiment zuzuordnen.

ZEDLITZ, Leipzig: Isolierte Chloroplastengrana.

Die Chloroplastengrana verdienen aus zwei Gründen unsere Aufmerksamkeit: 1. als Träger des Hauptteiles der Photosynthese grüner Pflanzen, wenn nicht der gesamten pflanzlichen Assimilation, 2. als biologisches Permutoid, ein viele Moleküle enthaltendes System, das auf Grund seines besonderen (lamellaren) Baues, seiner inneren Struktur mehr vermag als die ungeordneten Einzelteile.

Auf dem Prinzip des fraktionierten Zentrifugierens fußend, sind Chloroplastenteile schon mehrfach isoliert und untersucht worden, allerdings mehr oder minder verunreinigt, oder physiologisch nicht mehr intakt. Im Rahmen von Arbeiten über die pflanzliche Assimilation im Arbeitskreis von Prof. H. Kautsky konnten isolierte Grana sauber und physiologisch völlig intakt durch Entwicklung einer bestimmten Methode zum ersten Mal dargestellt werden. Es ist nötig, daß man von ganz bestimmten Pflanzen, am besten saponaria off., ausgeht und durch sehr milde Behandlung einen Rohsaft erhält, der bereits an Grana stark angereichert ist (80–90 Teileprozent). Durch fraktioniertes Zentrifugieren läßt sich die Reinheit bis auf 100% steigern. Mit Hilfe dieses Versuchsmaterials sind saubere Versuche im Sinne der beiden oben angegebenen Gesichtspunkte möglich und durchgeführt worden. Durch Untersuchung des eigenartigen, von Kautsky qualitativ schon früher angegebenen Fluoreszenz-

<sup>10)</sup> O. Dann, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 422 [1943].

verhaltens der Grana konnte es sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß ein Quant verbrauchender Teilvorgang, des insgesamt mindestens vier Quanten sammelnden Reaktionskomplexes der Photosynthese, in den isolierten Grana abläuft. Die ins einzelne gehende Darstellung dieses Vorganges soll Prof. Kautsky vorbehalten sein.

In Bezug auf die Grana-Struktur ist das allgemeine Fluoreszenzverhalten des Chlorophylls aufschlußreich. Chlorophyll ist a) reagibel, b) beständig, c) vor Wasser geschützt in den Grana eingebaut. Der Aufbau eines Modells, das diesen drei Forderungen genügt, gelingt durch Entwicklung eines Aluminogel-Lecithin-Chlorophyll-Adsorbates. Das Aluminogel vertritt hier mit seinen schwachen basischen Eigenschaften das Eiweiß in den Grana. Die Ergebnisse machen die von Stoll vorgetragene Auffassung eines Chlorophyll-Eiweiß-Symplex „Chloroplastin“ nach Art des Hämoglobin, das als assimilatorisches Ferment in den Grana wirken soll, unwahrscheinlich. Man muß dagegen annehmen, daß das Lecithin als wesentliches Strukturelement für die Verankerung des Chlorophylls in den Grana in Erscheinung tritt.

Aussprache: Noack, Berlin: erinnert daran, daß aus seinem und anderen Arbeitskreisen schon eine Reihe ausführlicher Veröffentlichungen über die chemische Zusammensetzung isolierter Chloroplastenmasse und intakter Chloroplasten wie auch über deren Feinstruktur hervorgegangen sind. Die Adsorberbarkeit der Chlorophylle an Tonerdegele wurde von ihm schon vor 20 Jahren zu Studien über den Zustand der Chlorophylle im Chloroplasten benutzt. Er hält es für unangebracht, die aus Blättern isolierbare grüne Masse, soweit sie nicht aus intakten Chloroplasten besteht, mit den Grana zu identifizieren, da diese keineswegs ein konstantes Merkmal der Chloroplasten sind. Nach Menkes polarisations- und elektronenoptischen Untersuchungen sind die Chloroplasten aus durchgehenden Feinlamellen aufgebaut, die Menke, besonders gut im Ultraviolettmikroskop, unmittelbar sichtbar machen konnte. Über das Verhalten des Chloroplastenstromas gegenüber Chinonen liegen hochbedeutsame Mitteilungen von O. Warburg vor. Die unterschiedliche Eignung der Pflanzen zur Chloroplasten-Isolierung ist wahrscheinlich durch den verschiedenen pH-Wert der Zellsäfte bedingt. Vortr.: Die Bedeutung der vorliegenden Mitteilung liegt in der Tatsache, daß als Untersuchungsmaterial reine Granasedimente vorlagen, nicht ganze Chloroplasten oder durch Stroma verunreinigte Grana als Chloroplastenmasse. Analytische und andere Untersuchungen bekommen auch erst ihren vollen Sinn, wenn sie an einem Material vorgenommen werden, das rein und einheitlich ist wie im vorliegenden Fall der reinen Grana. Die vorliegende Angabe des Chlorophyll-Gehaltes in Grana von 9,2% liegt daher auch wesentlich höher als die von Menke angegebene von 7,7–7,9%, da Menke in Bezug auf Grana mit verunreinigtem Material gearbeitet hat. — Der lamellare Bau ganzer Chloroplasten und des Stromas wird nicht bestritten. Die Existenz der Grana als konstanter Elemente von Chloroplasten wird aber gerade durch ihre Isolierung und reine Darstellung schlagend bewiesen. Vortr. befindet sich damit in Übereinstimmung mit den Biologen, die in den letzten Jahren sogar in Lehrbüchern den Granabau der Chloroplasten beschrieben haben. — Der Fortschritt der mitgeteilten Arbeiten in Bezug auf Chlorophylladsorbate an Aluminogel liegt in der Verwendung von Lecithin als Zwischenträger, wodurch es gelingt, das Fluoreszenzverhalten des Chlorophyll in Bezug auf Beständigkeit gegenüber Wasser und Löslichkeit durch Sauerstoff dem des nativen Chlorophyll vollständig anzugeleichen, wodurch neue Rückschlüsse auf den Zustand des Chlorophyll in den Pflanzen ermöglicht werden.

NITZSCHKE, Berlin: Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und kontaktinsekticider Wirksamkeit.

Arbeiten von W. Krabbe, H. Heinrich und des Vortr. hatten zum Ziel, einen Austauschstoff für das Nicotin als Schädlingsbekämpfungsmittel gegenüber Blattläusen zu finden, da Nicotin infolge seiner starken Toxicität gegenüber Warmblütlern und seiner schwierigen Herstellbarkeit kein ideales Insekticid ist. Da  $\alpha$ -Nicotin viel weniger toxisch ist als Nicotin und von den Pyridyl-piperidinen nur das 2-Pyridyl-3-piperidin- und das 3-Pyridyl-2-piperidin (Anabasin) an Giftigkeit mit dem Nicotin verglichen werden können, im Gegensatz zu ihren Isomeren, wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß bei den wichtigsten nicotinähnlichen basischen Verbindungen die Atomanordnung  $> N - C - C - N <$  für die nicotinähnliche Wirksamkeit maßgebend sein soll, wobei N ein heterocyclisch gebundenes N-Atom bedeutet. Im Einklang mit dieser Hypothese stehen folgende Tatsachen: N-[o-Dimethylaminobenzyl]-piperidin ist stark insekticid im Gegensatz zum unsubstituierten N-Benzylpiperidin. 1,3-Dipiperidino-propan ist wesentlich giftiger als 1,2-Dipiperidinoäthan und 1,4-Dipiperidino-butan. Als sich jedoch die starke Toxicität des N-[o-Nitrobenzyl]-piperidins (im Gegensatz zum m- und p-Derivat), des N-[m-Nitrophenyl]-piperidins (im Gegensatz zum o- und p-Derivat), des N-[o-Nitrobenzoyl]-piperidins und von solchen Verbindungen herausstellte, die statt der NO<sub>2</sub>-Gruppe andere Substituenten tragen (Halogen, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, OH usw.), ferner sich auch N-Citronellylpiperidin als stark insekticid erwies, wurde die Arbeitshypothese dahingehend abgewandelt, daß die Atomgruppierung  $> N - C - C - C - X$  die nicotinähnliche Wirksamkeit bei diesen in ihren physikalischen und physikochemischen Eigenschaften vergleichbaren basischen Verbindungen bedingen

soll. An etwa 150 bekannten oder neu aufgebauten Substanzen wurde diese Theorie erläutert. Voraussetzung für ihre Gültigkeit ist nur, daß die Verbindungen außer in ihrer chemischen Konstitution keine wesentlich verschiedenen Eigenschaften aufweisen, da nur dann die Ursache für das gleiche oder verschiedene Verhalten gegenüber Insekten wirklich in der Anordnung der Atome gesucht werden kann. N kann heterocyclic sein oder als Cyclohexylamin exocyclic angeordnet sein; X bedeutet einen Substituenten oder eine Seitenkette an der im Ring oder kettenförmig angeordneten Folge von C-Atomen. Die Verzweigung in  $\delta$ -Stellung scheint demnach entscheidend wichtig zu sein.

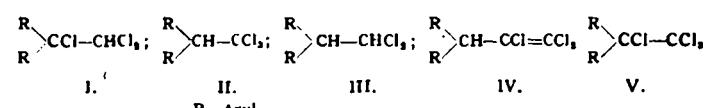
**Aussprache:** Riemenschneider, Berlin: Gestattet das angewandte Prüfverfahren die alleinige Beurteilung der Kontaktgiftwirkung? **Vortr.:** Das von der biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft für unsere Substanzen ausgearbeitete Testverfahren ist nicht empfindlich genug, um eindeutig festzustellen, ob es sich bei der Giftwirkung unserer Verbindungen um eine reine Kontaktwirkung handelt; dies muß jedoch, bei der sehr geringen Flüchtigkeit der Verbindungen angenommen werden. Riemenschneider, Berlin: Um eine Schädigung der Nutzsektoren zu vermeiden, empfiehlt sich der Zusatz von Abschreckmitteln zu den Kontakt-Insektiziden; besonders geeignet sind heterocyclicische Stickstoffverbindungen, z. B. auch Nicotin. Man sollte die genannten Stickstoffverbindungen, insbesondere die unwirksamen, auf ihre Verwendbarkeit als Abschreckmittel hin prüfen<sup>10).</sup>

**R. RIEMSCNEIDER**, Berlin: Über die Konstitution kontakt-insektizider Substanzen.

Eine Theorie allgemeiner Art über die Verknüpfung der toxikologischen Wirkung mit der chemischen Konstitution von Kontakt-Insektiziden mit „Nervengiftwirkung“<sup>11)</sup> läßt sich nicht aufstellen<sup>12)</sup>, wie sich aus der Betrachtung der z. T. grundverschiedenen Konstitution der wichtigsten Kontakt-Insektizide ergibt (Beispiele: Pyrethrin I und II, Nikotin, Cantharidin; DDT-, FC- oder DFDT-, 666-, DDD-, HET-, M 410-, E 605-, M 344-, PCA-Wirkstoff). Dagegen scheint es möglich, innerhalb einiger Verbindungsklassen theoretische Vorstellungen über die Konstitution kontakt-insektizider Substanzen zu entwickeln, die als Wegweiser zum Auffinden neuer Insektizide dienen und bis zu einem gewissen Grade die Empirie durch Systematik ersetzen könnten<sup>13).</sup>

Es wurde überlegt, ob es in Anlehnung an die Farbchemie zweckmäßig sei, die Begriffe der Kontaktophoren und Auxokontakte zu prägen. Es hat sich jedoch bei eingehendem Durchdenken dieser Frage herausgestellt, daß sich das Problem der Kontaktophoren, als welche man die Faktoren „Ringanordnung“ und „unsymmetrische Substitution“ betrachten könnte, noch nicht übersehen läßt. Interessant ist beispielsweise, daß symmetrisch substituierte Diarylhogenalkane nur schwache bzw. überhaupt keine Kontaktgiftwirkung zeigen, während wir unter den entsprechenden unsymmetrisch substituierten Halogenkohlenwasserstoffen außerordentlich wirksame Verbindungen finden<sup>14).</sup>

Weniger groß sind die Schwierigkeiten beim Problem der Auxokontakte. Während bei den natürlichen Kontakt-Insektiziden Wirkung verstärkende Gruppen wie Allen-, Methylvinyl-, Methoxyl-, Isopropyl- und andere im großen und ganzen wenig hervortreten bzw. derartige Gruppen ganz fehlen (Nikotin, Cantharidin), lassen sich bei den synthetischen Kontaktgiften der Halogenkohlenwasserstoffklasse vom Typus



auxokontakte Bauelemente sowohl im positiven wie auch im negativen Sinne gut definieren.

Als verstärkende Gruppen kommen vor allem solche in Betracht, welche die Lipoidlöslichkeit der Verbindungen eines bestimmten Typus verbessern. Bei den halogenierten Diarylalkanen steigt im allgemeinen der auxokontakte Einfluß in der Reihenfolge:

Brom, Methyl, Methoxyl, Chlor, Fluor in aromatischen Komponenten.

Es läßt sich also nicht nur durch Einführung von Halogen, sondern auch durch andere Gruppen eine Steigerung der Kontaktgiftwirkung erreichen. Von großer Wichtigkeit ist in diesen Verbindungsklassen, daß die Substitution in p-Stellung erfolgt<sup>15).</sup> Nitro-Gruppen dürfen ebenfalls zu den auxokontakten Bauelementen gehören.

Negativ auxokontakte Substituenten im genannten Sinne sind z. B.:

Hydroxyl, Karboxyl, Phenyl in aromatischen Komponenten, also Bauelemente,

<sup>10)</sup> Vgl. Leipziger Bienenzeitung 61, 51 [1947].

<sup>11)</sup> R. Riemenschneider, Dtsch. Ges. Wes. 2, 56-58 [1947].

<sup>12)</sup> R. Riemenschneider, Pharmaz. I, 206-207 [1946].

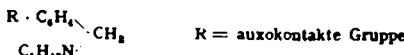
<sup>13)</sup> R. Riemenschneider, Beiheft der Pharmazie 1947, S. 99-172; Pharmazie (im Druck).

<sup>14)</sup> R. Riemenschneider, Der chem. techn. Fabrikant 43, 73-74 [1947].

<sup>15)</sup> R. Riemenschneider, Beiheft der Pharmazie 1947, S. 126, 138, 157, 160.

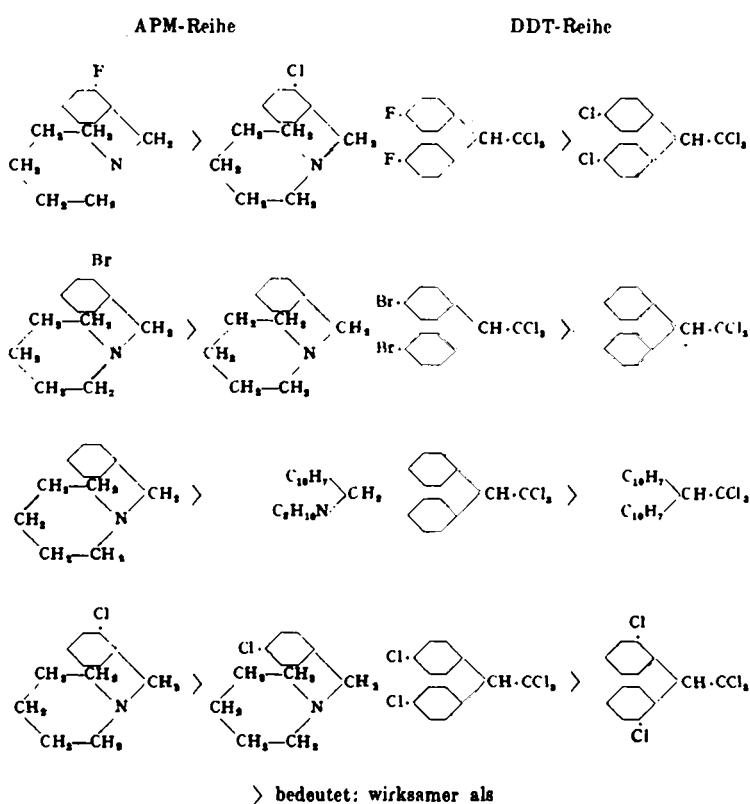
welche die Lipoidlöslichkeit bzw. die Molekellgröße so beeinflussen, daß die Resorptionsergebnisse ungünstig werden. (Beispiele: Kondensationsprodukte aus Chloral und Phenol, Salicylsäure, oder Diphenyl, das p,p'-Diaminodiphenyl-trichlormethyl-methan u. a.). Es läßt sich jedoch zur Zeit noch nicht sagen, ob die Wirkungsabnahme eines Bis-diphenyl-trichlormethyl-methans auf ungünstige Resorption oder auf geringere Wirkungsspezifität zurückzuführen ist. Einen negativen Einfluß übt auch ganz allgemein eine isolierte Doppelbindung aus.

Die hier abgeleiteten Ergebnisse lassen sich auf halogenierte Stickstoffverbindungen übertragen. Um die über den Einfluß der verstärkenden Gruppen in aromatischen Komponenten synthetischer Kontakt-Insektizide gesammelten Erfahrungen möglichst weitgehend verwenden und übertragen zu können und um das Grundschema der DDT-Klasse (C-Brücke zwischen zwei Ringsystemen) möglichst beizubehalten, wurden Verbindungen herangezogen, die außer einer heterocyclicischen Komponente gleichzeitig eine aromatische enthielten, in welcher die auxokontakten Bauelemente variiert werden konnten. Eine geeignete Verbindungsklasse waren z. B. die Aryl-piperidyl-methane (APM-Reihe)<sup>16).</sup>



Einige Verbindungen dieser Klasse lassen sich durchaus als Kontakt-Insektizide ansprechen. Vor allem aber ergibt sich hier für unsere theoretischen Vorstellungen die wichtige Tatsache, daß die von den auxokontakten Substituenten abhängigen Wirkungsunterschiede der APM-Reihe weitgehend mit den an den DDT-Verbindungen ermittelten übereinstimmen.

Z. B.:



Substitution in bevorzugter Stellung (hier o-Stellung im Gegensatz zur DDT-Reihe) der aromatischen Komponente übt einen entscheidenden Einfluß auf die Kontaktgiftwirkung aus.

Am Schluß der Tagung gegen 19½ Uhr, dankte Herr Wienhaus Herrn Thilo dafür, daß er die Initiative zu dieser Versammlung ergriffen hatte, die von den Chemiedozenten der anderen Hochschulen freudig begrüßt worden war, weil so der wissenschaftliche Gedankenaustausch wieder auflebt. Im Namen der auswärtigen Gäste konnte er Herrn Thilo und seinen Mitarbeitern auch die Anerkennung dafür aussprechen, daß alle die Fragen der Vorbereitung und Durchführung der Tagung (Einladung, Reise, Unterkunft, Verpflegung usw.) trotz der großen Schwierigkeiten in allseits befriedigender Weise gemeistert worden waren.

[VB 11]

Eingeg. am 25. Juli 1947

<sup>16)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 63 [1947].