

H. PETRI, Berlin-Dahlem: Wirkungen von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

H₂S wirkt als Zell- und Enzymgift. Wolynskij konnte eine klare Abhängigkeit der Sättigung des Blutes mit Sauerstoff von der H₂S-Konzentration in der Atemluft nachweisen. CS₂ besitzt eine starke Affinität zu lipidreichen Geweben, wie z. B. den Ganglienzellen des Zentralnervensystems. Im Körper kommt es u. a. durch CS₂ infolge Hemmung des Stoffwechsels der Lipide zur Vermehrung der Lipoproteide (β-Globuline) und durch Reaktion mit Proteinen bzw. Aminosäuren zur Bildung von Dithiocarbaminsäuren in Blut, Leber und Fettgewebe. Als klinisches Syndrom zeigen sich infolge des Einflusses von CS₂ auf die Blutgefäße Veränderungen im Arterienruck der Retina des Auges bzw. arteriosklerotische Veränderungen im Gehirn, Niere usw. oder Auswirkungen am Herzmuskel.

Rundschau

Schwermetallkomplexe sekundärer Phosphine stellten K. Issleib, G. Döll und E. Wenschuh dar. Wasserfreies Nickelbromid gibt mit Diäthylphosphin rotes Dibromotetrakis-(diäthylphosphin)-nickel(II), [(R₂PH)₄NiBr₂] (R = C₂H₅), (Bindungsfunktion 3d²4s4p³), μ = 7,88 Debye (cis-Stellung der Bromatome). Dicyclohexylphosphin liefert mit Nickelbromid Dibromobis-(cyclohexylphosphin)-nickel(II), [(R₂PH)₂NiBr₂] (R = C₆H₁₁), diamagnetisch, μ = 0 Debye (eben und trans-konfiguriert). Diphenylphosphin und Nickelbromid geben gelbes Bis-(diphenylphosphido)-bis-(diphenylphosphin)-nickel(II), [(R₂P)₂Ni(PHR₂)₂] (R = C₆H₅), diamagnetisch. CoBr₂ reagiert mit Diäthyl- und Dicyclohexylphosphin wie NiBr₂. Mit Diphenylphosphin entstand zunächst [(R₂PH)₃CoBr₂] (R = C₆H₅), braun, magn. Mom. = 2,01 BM (trigonal-bipyramidal). Weiteres Erhitzen der Mutterlauge lieferte grünes, mit dem braunen Komplex isomeres [(R₂PH)₃CoBr]Br (R = C₆H₅), magn. Mom. = 3,37 BM (tetraedisch). Schließlich ließ sich der diamagnetische, gelbe, zweikernige Komplex [(R₂PH)₄CoBr]₂Br₂ (R = C₆H₅) isolieren. Ferner wurden Phosphin-Komplexe des Pd²⁺, Cu⁺, Fe²⁺ und Cr³⁺ dargestellt. (Z. anorg. allg. Chem. 305, 1, 15 [1960]). —Ko. (Rd 459)

Eine Elutionsfraktionierung von ataktischem und isotaktischem Polypropylen arbeitete S. Shyluk aus. Das isotaktische Polymere wird aus einer Lösung in p-Xylol durch langsames Abkühlen von 126 °C auf Zimmertemperatur auf einer mit Sand gefüllten Säule niedergeschlagen. Der ataktische Anteil ist bei Zimmertemperatur löslich und wird ebenso wie das Lösungsmittel entfernt. Danach wird die Säule auf 156 °C aufgeheizt und durch Eluieren von unten nach oben mit Mischungen aus hochsiedenden Kohlenwasserstofffraktionen als Löser und 10 % Äthylenglykol in 2-Butoxyäthanol als Nichtlöser eluiert. Das Lösevermögen der Elutionsmischung wird periodisch erhöht, um so das Polymere zu fraktionieren. Die Rückgewinnung ist gewöhnlich quantitativ und eine gute Reproduzierbarkeit konnte bewiesen werden. Bei sorgfältiger Arbeit ist es möglich, die Zersetzung von Polymeren während der Fraktionierung im allgemeinen auf weniger als 5 % zu vermindern. Molekulargewichtsverteilungskurven von 3 Proben ließen erkennen, daß eine gute Selektivität gewährleistet ist durch die Tatsache, daß das Verhältnis des Molekulargewichtes der höchsten zu dem der niedrigsten Fraktion gewöhnlich zwischen 50 und 200 zu 1 liegt. Ataktisches Polypropylen kann entsprechend fraktioniert werden. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 11 T). —Do. (Rd 466)

Harnstoff- und Thioharnstoff-Komplexe mit sehr hochmolekularem Poly(äthylenoxyd) untersuchten F. E. Bailey jr. und H. G. France. Sowohl Harnstoff als Thioharnstoff bilden kristalline Komplexe mit Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht größer als 400000. Die Komplexe werden durch Mischen des Harnstoffs oder Thioharnstoffs mit hochmolekularem Polyäthylenoxyd auf einer heißen Walzmaschine und durch Ausfällen aus Benzollösung hergestellt. Die interessanteste Methode der Komplexbildung ist zu beobachten beim Suspendieren von sehr fein zerteiltem Harnstoff oder Thioharnstoff in einer Lösung von Polyäthylenoxyd in Benzol. Der Komplex bildet sich quantitativ und fällt das gesamte Polymere aus der Lösung aus. Die Geschwindigkeit der Komplexbildung ist bei letzterer Art beim Thioharnstoff höher als beim Harnstoff. Der Komplex bildet sich in einem Verhältnis von 2 Mol Harnstoff auf 1 Mol Äthylenoxyd-Monomereinheit. Der Schmelzpunkt des Harnstoffkomplexes liegt bei 143 °C. Beide Komplexe sind wasserlöslich. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 15 T). —Do. (Rd 467)

Für H₂S sind als zulässige MIK-Werte für den Menschen bei dauernder Einwirkung (MIK_D) 0,1 cm³/m³ ≈ 0,15 mg/m³ und als Kurzzeitwert (MIK_K) 3-mal täglich 0,2 cm³/m³ ≈ 0,3 mg/m³ (innerhalb 24 h)

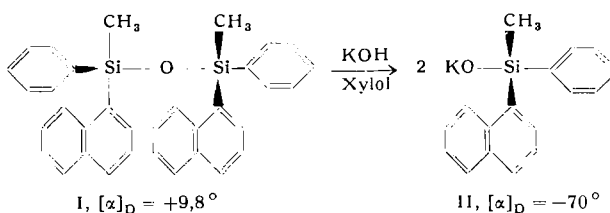
jeweils als Halbstunden-Mittelwerte, von der Arbeitsgruppe des Vortr. eingesetzt worden.

Die noch anzustellenden MIK-Werte für CS₂ werden sich in etwa ähnlicher Größenordnung bewegen müssen.

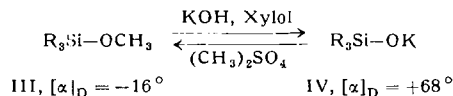
Für Tiere liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Menschen, Pflanzen werden bei den für den Menschen festzusetzenden MIK-Werten im allgemeinen nicht geschädigt.

Gemische von H₂S und CS₂ mit Kohlenmonoxyd und Reizgasen bzw. bestimmten Kohlenwasserstoffen verhalten sich toxiologisch anders als die einzelnen Stoffe. [VB 386]

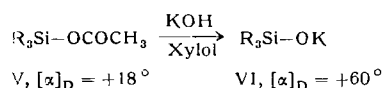
Die Stereochemie bei Reaktionen der Si—O-Bindung untersuchten L. H. Sommer und C. L. Frye. Die Bildung optisch reinen Kaliumsilanolates (II) aus dem optisch aktiven Disiloxan (I) zeigt, daß die Reaktion unter Retention verläuft, ein stereochemisch ungewöhnlicher Fall.



Retention findet auch bei der Umsetzung (III) → (IV) statt, denn aus IV erhält man III mit Dimethylsulfat zurück, wobei das asymmetrische Zentrum an der Reaktion nicht beteiligt ist (Substituenten R wie oben):

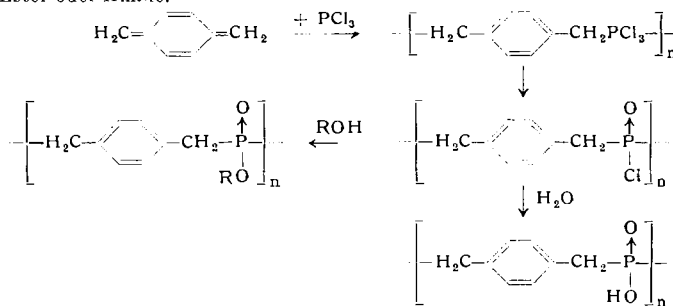


Dagegen verläuft die Reaktion



überwiegend unter Inversion, denn mit Acetylchlorid bildet sich aus VI ohne Beteiligung des Asymmetriezentrums linksdrehendes V. Verwendet man als Lösungsmittel einen polaren Stoff (z. B. Methanol) statt Xylol, so wird auch III unter Inversion in das Kaliumsilanolat umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. 82, 3796 [1960]). —Hg. (Rd 419)

Die Copolymerisation von p-Xylylen mit Phosphortrichlorid und verwandten Verbindungen bearbeiteten L. A. Errede und W. R. Pearson. Phosphortrichlorid und p-Xylylen copolymerisieren zu einem hochmolekularen Poly(p-xylylen-phosphinetrichlorid). Das polymere Salz ist leicht in Poly(p-xylylen-phosphinetrichlorid) umzuwandeln, welches mit wäßrigen Basen zur freien Säure hydrolysiert werden kann. Ebenso einfach ist auch die Umwandlung in die Ester oder Amide.



Auch mit PBr₃, PJ₃, (C≡C)-PCl₂ und (C≡C)₂ PCl können Copolymere des p-Xylylens hergestellt werden. Telomere Produkte erhält man mit PCl₃ aber nicht mit POCl₃. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 22 T). —Do. (Rd 468)

Über eine ölabweisende Ausrüstung mit Fluor-Chemikalien, die für die Textilindustrie von großer Bedeutung ist, berichten H. Enders und H. K. Wiest. Die theoretischen Bedingungen für eine gute Ölabweisung bestehen darin, daß eine Verbindung auf das Ausrüstungsgut aufgebracht und fest verbunden wird, die mit Öl nicht mischbar bzw. darin nicht löslich ist. Die Grenzflächenenergien der beiden Komponenten müssen so beschaffen sein, daß bei Berührung eine möglichst geringe Anhaftenergie frei wird, wozu die gegenseitigen Berührungsflächen möglichst klein sein müssen. Als bisher am besten geeignete organische Verbindung erwiesen sich

perfluorierte Kohlenwasserstoffe, vor allem Perfluorcarbonsäuren, wobei man bereits mit Verbindungen mit 8 bis 10 C-Atomen auskommt. In Form von Chromkomplex-Verbindungen, als freie Säuren in alkoholischer Lösung auf mit Aluminium vorgebeiztem Textilmaterial, als Aluminiumemulsion und als beste Anwendung in Form von Komplexen mit polymerisierbaren Substanzen können diese Fluorkohlenstoff-Verbindungen auf sämtliche Faserarten aufgebracht werden. (Melliand Textilber. 41, 1135 [1960]). —Do. (Rd 465)

Literatur

Carl Duisberg: Vom Chemiker zum Wirtschaftsführer, von H.-J. Flechtnr. Econ Verlag GmbH., Düsseldorf 1959. 423 S., zahlr. Abb., geb. DM 19.80.

Hans Joachim Flechtnr hat in seiner *Duisberg-Biographie* ein Stück Wirtschaftsgeschichte, vor allem der Geschichte der chemischen Industrie in Deutschland dargestellt. Gerade heute, da sich die Chemie in fast allen Ländern der Welt überdurchschnittlich rasch entwickelt und eine neue Generation von Chemikern dem Antlitz der Industriegesellschaft weitgehend das Gepräge gibt, ist eine Betrachtung der Persönlichkeit und des Lebenswerkes von *Carl Duisberg* sehr aufschlußreich.

War doch nicht so sehr die Begabung für sein so erfolgreiches Berufsleben ausschlaggebend als vielmehr die Heranbildung seines starken Willens, alle Aufgaben, die das Leben an ihn herantrug, als Energieprobe zu bestehen. Seine Initiative und Ausdauer, die zur Hartnäckigkeit werden konnten, haben seinen Charakter geprägt. Er hat selbst über sich gesagt: „Ich fühle mich nur wohl, wenn ich mir große Ziele stecke, wenn ich mitten im Kampf stehe und mich Sorgen und Plagen zu ersticken drohen“. An solchen Mißlichkeiten hat es nie gefehlt. Das Buch schildert sie mit vielen bisher wenig bekannt gewordenen Einzelheiten, vor allem auch die leidvolle Auseinandersetzung zwischen *Carl Duisberg* und *Carl Bosch* um die Gestaltung des Zusammenschlusses der großen deutschen Chemiefirmen zur IG.-Farben-Aktiengesellschaft.

Als Präsident des Reichsverbandes der Deutschen Industrie wirkte er 6 Jahre lang bis 1931. Diese repräsentative Aufgabe eröffnete ihm breiteste Wirkungsmöglichkeit weit über die Grenzen hinaus in fast allen Fragen des immer deutlicher Gestalt gewinnenden Industriezeitalters. Viele Auslandsreisen weiteten seinen Gesichtskreis und festigten sein weltwirtschaftliches Urteil. So gehörte *Carl Duisberg* zu den wenigen Warnern, die die Weltwirtschaftskrise heraufziehen sahen und ihre wirtschaftlichen und politischen Folgen ahnten.

Der Leser wird es besonders dankbar empfinden, daß *Flechtnr* kein Bild eines Übermenschens gezeichnet hat, sondern ihn lebendig erhält, wie er wirklich war und wie er verstanden sein wollte: als ein in seiner bergischen Heimat verwurzelter Landsmann, der für die Sorgen des Arbeiters genau soviel Verständnis hatte, wie er der industriellen Entwicklung weit vorausschauend Impuls und Richtung zu geben wußte.

Die *Duisberg-Biographie* vermittelt den Werdegang vom Chemiker zum Wirtschaftsführer vor dem Hintergrund einer wechselhaften Wirtschaftsepoche; dies nachzuerleben ist für alle, die sie miterlebt haben, nicht minder fesselnd als für alle aufgeschlossenen jungen Wirtschaftler.

Th. Goldschmidt [NB 704]

Lehrbuch der organischen Chemie, von F. Klages. (In 3 Bänden), Bd. 1: Systematische organische Chemie; 2. Hälfte: Stickstoff- und andere Nichtmetallverbindungen, metallorganische Verbindungen, cyclische Verbindungen u. a. Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1959. 2. Aufl., XV, 521 S., 8 Abb., 17 Tab., geb. DM 66.—.

Die neue Auflage des Teilbandes I₂ des Lehrbuchs von *Klages* unterscheidet sich nur wenig von der früher besprochenen 1. Auflage¹⁾. Erfreulich ist die Aufnahme von wichtigen Literaturzitaten, zumal solcher von zusammenfassenden Arbeiten sowie eines Autorenverzeichnisses. An verschiedenen Stellen finden sich Zusätze mit Ergebnissen der letzten 6 Jahre. So werden z. B. Biphenylen, Pyridin-N-oxyl, Caprolactam, Pentazol und neuartige polycyclische Kohlenwasserstoffe abgehandelt oder wenigstens erwähnt. Gewünscht hätte man weitere Ergänzungen, z. B. die Aufnahme der Carben-Reaktionen zur Darstellung von Cyclopropan-Verbindungen. Die „kleinen Ringe“ sind überhaupt etwas stiefmütterlich behandelt, obwohl sich ihre Chemie im letzten Jahrzehnt stürmisch entwickelt hat²⁾.

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 66, 91 [1954].

²⁾ Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 [1960].

Die in der letzten Besprechung erwähnten Fehler und Irrtümer sind zum größten Teil beseitigt worden; erstaunlicherweise finden sich jedoch einige wenige wieder: S. 838: Cyclopropene sind in mehreren Vertretern wohlbekannt. S. 977: Das Hauptprodukt der Bleitetraacetatoxydation von Cyclopenten ist nicht das angegebene noch unbekannte Triacetat. S. 978: Quecksilberacetat lagert sich unter milden Bedingungen an viele Doppelbindungen an. S. 980: Auch die trans-Glykole mit Cyclobutan- und Cyclopentanring werden durch Bleitetraacetat glatt gespalten.

Auf Grund der früher eingehend gewürdigten Besonderheiten kann das Buch trotz des noch etwas gestiegenen Preises jedem Studenten zur Anschaffung warm empfohlen werden.

R. Criegee [NB 707]

Nouveau Traité de Chimie Minérale, herausgeg. von P. Pascal. Masson et Cie., Editeurs, Paris 1959/60. Bd. VII (2 Teile) 706, 764 S., 363 Tafeln, 551 Abb., NF 200.—; Bd. XVI, 1195 S., NF 185.—; Bd. XVIII, 944 S., 97 Abb., NF 107.—.

Der allgemeine Charakter des Handbuchs von *Pascal* in der vorliegenden Neuauflage ist bei der Besprechung der Bände I, III, IV, X, XI, XII, XIV und XIX geschildert worden³⁾. Das Jahr 1960 hat nun drei weitere Bände des Werkes gebracht.

Band VII besteht aus zwei Einheiten und behandelt die Elemente Scandium, Yttrium und die Seltenen Erden mit einem Anhang für das Actinium. Es handelt sich um eine sehr reichhaltige Zusammenstellung, welche für die Bearbeiter des Gebietes sehr willkommen sein wird, da die Lieferung 1 der Systemnummer 39 des *Gmelin* von nur 122 Seiten, worin das Allgemeine über die Lanthaniden-Elemente behandelt wird, schon vor 22 Jahren und die zweite Lieferung bisher überhaupt noch nicht erschienen ist. Im neuen *Pascal* nimmt das Allgemeine den ganzen Band VIIa ein: Das Historische zur Entdeckung der Seltenen Erden, deren Einreihung in das Periodensystem, Elektronenstruktur, Spektren, magnetisches Verhalten, Molvolumen und Radien, Normalpotentiale, Vorkommen und Geochemie nehmen zusammen 166 Seiten ein. Dann folgt auf 297 Seiten die Besprechung der Erze und deren Aufbereitung sowie die verschiedenen Möglichkeiten, die einzelnen Glieder der Gruppe voneinander zu trennen, wobei auch die wichtigen modernen Methoden mit Hilfe von Ionenaustauschern sowie die Extraktionsmethoden eingehend gewürdigt werden. Voller 62 Seiten nimmt dann die Metallurgie und 180 Seiten die Besprechung der physikalischen Eigenschaften der freien Metalle ein. Die Literatur für Band VIIa ist bis Ende 1956 und teilweise bis 1957 berücksichtigt worden.

Der Band VIIb enthält die detaillierte Beschreibung der einzelnen Elemente. Auf 31 Seiten werden die chemischen Eigenschaften der freien Metalle besprochen und dann folgen auf weiteren 310 Seiten deren Verbindungen: Hydride, Halogenide, Chalkogenide, Nitride, Phosphide, Carbide, Silicide, Boride und schließlich die Salze der verschiedenen anorganischen und organischen Säuren sowie die Komplexe und Doppelsalze.

Die Legierungen der Seltenen Erden nehmen einen Raum von 66 Seiten ein, wobei zahlreiche Phasendiagramme gegeben werden. Nach einem kurzen Kapitel über die Kerneigenschaften (27 S.) folgt die Analytik (164 S.), wobei die chemischen Methoden etwa $\frac{1}{3}$ und die physikalischen Verfahren $\frac{2}{3}$ des Raumes benötigen. Am Schlusse werden noch die Anwendungen der Seltenen Erden besprochen (105 S.). Der Band schließt mit der Behandlung des Elementes Actinium ab (33 S.). Das Material für den Teilband VIIb war offensichtlich vor demjenigen für VIIa bereit, denn die Literatur in VIIa ist allgemein nur bis zum Jahre 1954 berücksichtigt worden.

Band XVI ist den Elementen der siebten Vertikalreihe des Periodensystems gewidmet und enthält sowohl die Halogene als auch die Triade Mn, Tc, Re.

³⁾ Vgl. Angew. Chem. 69, 151 [1957]; 72, 176 [1960].