

162. Arthur Lüttringhaus: Zur Mitteilung von G. Brunis: „Zur isomorphen Vertretbarkeit einiger zweiwertiger Atome und Pseudoatome in organischen Verbindungen“*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 10. August 1940.)

Im Juliheft dieser Zeitschrift*) bemerkt G. Brunis zu der Arbeit von Lüttringhaus und Hauschild (Valenzwinkelstudien, VII): „Über Beziehungen zwischen Bindungswinkel und isomorpher Vertretbarkeit bei einigen zweiwertigen Atomen und Pseudoatomen“¹⁾ u. a.: „Die Autoren zitieren keine früheren auf diesem Gebiet gemachten Arbeiten und scheinen somit ihre Befunde als ganz neu zu betrachten“, ferner zu der kurz darauf erschienenen Arbeit von Rheinboldt und Mathias²⁾ über die gegenseitige Vertretbarkeit von Schwefel und Sauerstoff: „..... und zitieren als erste Forscher auf diesem Gebiet Cullinane und Plummer³⁾ und P. Pascal.“

Wegen des Eindrucks, den diese Äußerungen Brunis auf den Leser machen müssen, sehe ich mich leider zu einer Erwiderung an dieser Stelle genötigt. Brunis zählt einige der von uns und Rheinboldt neugefundenen Fälle von Mischkrystalle bildenden Substanzpaaren auf und weist dann auf seine, Garellis und anderer Autoren bekannte ältere Arbeiten über Beziehungen von chemischer Struktur und Mischkrystallbildung organischer Verbindungen hin.

Wir bedauern außerordentlich, wenn der verdiente italienische Forscher den Eindruck gewonnen hat, wir hätten diese Arbeiten übersehen oder vorsätzlich verschwiegen. Wir, und offenbar auch Rheinboldt, hielten diese Arbeiten für zum klassischen Bestand auf diesem Gebiet gehörig und hatten nicht die Absicht, unsere Mitteilung durch Literaturzusammenstellungen zu erweitern. Der Vorwurf aber, daß wir keine früheren Arbeiten zitieren, beseitigt sich eindeutig durch unsere, von Brunis offenbar übersehenen Sätze (S. 151): „Über die isomorphe Vertretbarkeit sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, von denen wir nur die eingehende Arbeit von Grimm sowie die neueren Mitteilungen von Lettré nennen.“ — „Bei zweiwertigen Atomen dagegen sind nach Grimm, der auch eine Übersicht über die ältere Literatur gibt⁴⁾, die Fälle isomorpher Vertretbarkeit ungleich seltener.“ — „Wir glauben, in den vorstehenden Ausführungen nachgewiesen zu haben, daß einer der Gründe hierzu in differierenden Bindungswinkeln zu finden ist.“

Wenn Brunis meint, daß unsere Versuchsergebnisse (ebenso diejenigen von Rheinboldt), „obwohl an sich teilweise neu“, nach den von ihm und Garellis aufgestellten Regeln voraussehen waren und er seiner Freude darüber Ausdruck verleiht, „daß die Forschungen in dieser Richtung wieder aufgenommen worden sind“, so möchte ich betonen, daß unsere Fragestellung ja eine andersartige, neue ist und sich ganz speziell mit dem Problem der Bindungswinkel befaßt; dies wird von Brunis nicht erwähnt. Wie aus unserer Arbeit — schon aus dem Titel — eindeutig hervorgeht, kam es uns nicht darauf an, einige neue Beispiele für isomorphe Vertretbarkeit aufzuweisen, sondern gerade für die zahlreichen Fälle eines Ausbleibens der zu erwartenden Mischkrystallbildung eine plausible, tiefere Begründung

*) B. 73, 763 [1940].

¹⁾ B. 73, 145 [1940].

²⁾ B. 73, 433 [1940].

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1938, 63.

⁴⁾ Im Original nicht gesperrt gedruckt (Anm. d. Redaktion).

beizubringen, sie mit geeigneten Beispielen zu belegen und durch Abschätzung der Bindungswinkel auf unabhängigem, präparativem Wege experimentell zu unterbauen.

Da wir immer einzelne Atome oder Pseudoatome, wie z. B. CH_2 , O und S betrachten und ihre Bindungswinkel vergleichen, berühren etwa solche von Bruni aufgezählten Paare mit Ringsystemen verschiedener Gliederzahl, wie Benzol-Thiophen, Benzol-Cyclopentadien, Naphthalin-Cumaron, Phenanthren-Diphenylenoxyd, unser Problem ebensowenig wie das System Acetophenon-Acethienon, bei denen die betrachteten Atome — O und S — nur mit einem weiteren Atom verknüpft sind.

Infolge von Unklarheiten in der übrigen hierher gehörigen neueren Literatur möchte ich noch feststellen, daß die ersten Hinweise auf Beziehungen zwischen Valenzwinkel und isomorpher Vertretbarkeit nicht von Cullinane und Plummer³⁾ stammen, sondern von mir in einer früheren Arbeit gemacht und durch Versuche belegt wurden⁴⁾.

163. Alexander Rollett: Ein einfacher selbsttätiger Vakuumregler.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

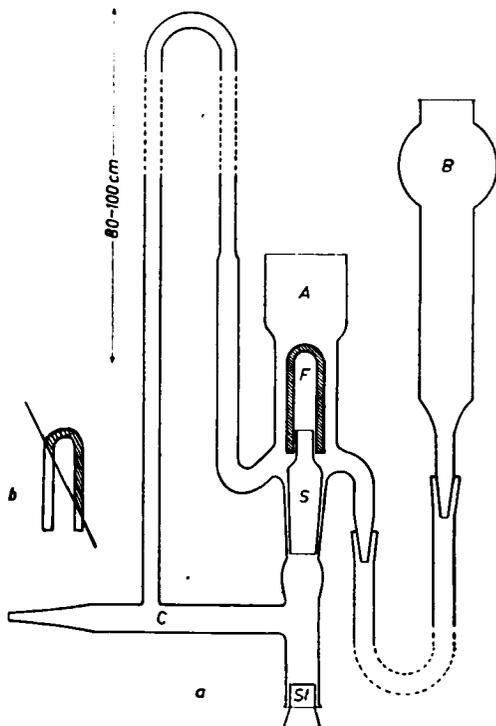
(Eingegangen am 5. August 1940.)

Die Schwierigkeit der Erhaltung eines gleichbleibenden Vakuums macht sich am stärksten in jenen Fällen geltend, bei denen es sich darum handelt, Drucke, die wesentlich verschieden von der Höchstleistung der verwendeten Pumpe sind, einzuhalten.

Die verschiedenen bisher bekannten, meist elektrisch gesteuerten Ausgleichsventile sind recht verwickelt im Aufbau und Gebrauch, so daß in den meisten Fällen auf durch Hand betätigte Feinregelventile zurückgegriffen wird. In allen diesen Fällen ist aber die Einschaltung eines großen Druckausgleichsgefäßes erforderlich, in den meisten die Einstellung langwierig und für jeden Betriebsfall neu anzupassen. Feinregelventile versagen ferner, wenn während der Arbeit Gasentwicklung durch Zersetzungserscheinungen an den eingesetzten Körpern eintritt.

Eine einfache selbsttätige Regelungseinrichtung läßt sich mit Hilfe von Ton- oder Glasfrittenfiltern, die für Quecksilber unter dem Überdruck einer Atmosphäre nicht durchlässig sein dürfen, herstellen. Ein zweckmäßiger und erprobter Aufbau wird durch die Abbildungen a und b veranschaulicht.

Das rohrförmige Gefäß A ist einerseits durch ein Manometerrohr von mindestens 80 cm Höhe und



Selbsttätiger Vakuumregler.

⁴⁾ A. 528, [223 1937].