

falls in gleichen Gruppen, und es ist eine altbekannte Tatsache, daß in den extremen Gruppen des Systems die Eigenschaften der Haupt- und Nebengruppen besonders stark divergieren.

Schließlich möchte ich noch zu dem Vorwurf *Hayeks*, ich habe aus einem Zitat ein Wort weggelassen, bemerken, daß ich den betreffenden Satz wörtlich eingangs meiner Arbeit zitiert und an der beanstandeten Stelle auf dieses Zitat zurückverwiesen habe.

Zur Kenntnis des Vanadinoxytrichlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Gutmann* und S. Aftalion-Hinl.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 24. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Nov. 1952.)

Nachdem in flüssigem Phosphoroxxytrichlorid ein gutes ionisierendes Lösungsmittel aufgefunden wurde¹, war es von Interesse, einige diesbezügliche Versuche in flüssigem Vanadinoxytrichlorid, das bei Atmosphärendruck zwischen -77° und $+127^{\circ}$ flüssig ist, durchzuführen. Diese haben, wie vorweggenommen sei, gezeigt, daß Vanadinoxytrichlorid nicht in die Gruppe der ionisierenden Lösungsmittel einzureihen ist, weshalb die Versuchsergebnisse nur summarisch dargestellt werden.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von hochgereinigtem Vanadinoxytrichlorid wurde bei 20° zu $9 \cdot 10^{-12}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ gefunden. Dieser außerordentlich niedere Wert zeigt, daß keine nennenswerte Eigen dissoziation erfolgt. *Brown* und *Snyder*² haben gezeigt, daß viele organische Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äthyljodid und andere, in Vanadinoxytrichlorid löslich sind. Von den Elementen sind nur einige Nichtmetalle, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel und rotes Selen ohne chemische Reaktion löslich, während die in flüssigem Vanadinoxychlorid unlöslichen Alkalimetalle erst nahe oder oberhalb des Siedepunktes von Vanadinoxytrichlorid³, dann allerdings meist recht heftig, reagieren.

Das Lösevermögen für anorganische Verbindungen ist sehr gering. Salze und salzartige Verbindungen, wie die Halogenide, Karbonate, Sulfate, Nitrate der Alkalien, des tetraalkylsubstituierten Ammoniums

* Derzeit: Royal College of Pharmacy and Chemistry, Bagdad, Irak.

¹ V. Gutmann, Mh. Chem. **83**, 164, 279 (1952); Z. anorg. Chem. **269**, 279 (1952).

² F. E. Brown und J. E. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2671 (1925).

³ F. E. Brown und F. A. Griffiths, Iowa State Coll. J. Sci. **9**, 89 (1934).

und der Erdalkalien² sowie Metalloxyde sind unlöslich. Ebenso sind die wasserfreien Aluminiumhalogenide und Phosphorpentachlorid unlöslich. Die in den Solvosystemen Jodmonochlorid⁴, Arsentrichlorid⁵ und Phosphoroxychlorid¹ als typische Solvosäuren wirkenden Verbindungen SbCl_5 , TiCl_4 und SnCl_4 sind mit Vanadinoxytrichlorid wohl mischbar, bilden aber nichtleitende Lösungen, aus denen keine Solvate isoliert werden können. Ebenso verhalten sich auch Arsentrichlorid, Phosphoroxychlorid⁶, Phosphortrichlorid und Sulphurylchlorid, die mit Vanadinoxytrichlorid mischbar sind, aber keiner elektrolytischen Dissoziation unterliegen.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die außerordentlich geringe Leitfähigkeit von Vanadinoxytrichlorid nicht auf Eigendissoziation zurückzuführen ist, was auch im Einklang mit dem niederen Wert seiner Dielektrizitätskonstante⁷ von $\epsilon = 3,7$ bei 25° steht.

Experimenteller Teil.

Bei der Darstellung von Vanadinoxytrichlorid zeigte es sich, daß die Ruffsche Methode⁸ der Chlorierung von Vanadinpentoxyd bei Rotglut, deren Wärmetönung 60 kcal/Mol bei 500° beträgt⁹, nicht mit allen Vanadinpentoxydpräparaten gangbar war. In solchen Fällen haben wir dieses mit Wasserstoff zu Vanadintrioxyd reduziert und daraus durch Chlorierung bei höherer Temperatur Vanadinoxytrichlorid gewonnen¹⁰. Auch das bei dieser Reaktion daneben entstehende Vanadinpentoxyd konnte nicht mit Chlor zur Reaktion gebracht werden. Das in der gekühlten trockenen Vorlage aufgefangene Produkt wurde zur Befreiung von Chlor 2mal über metallischem Natrium destilliert und dann unter trockenem Stickstoff über eine Kolonne in das vorher im Vak. getrocknete Leitfähigkeitsgefäß eindestilliert, das sofort mit einem Schliffkappenverschluß verschlossen wurde. Als Elektrodenmaterial dienten platinierete Platinelektroden.

Da die Leitfähigkeit unterhalb des Meßbereiches des in früheren Arbeiten verwendeten Philoskops⁵ lag und die elektrische Eigenkapazität des Leitfähigkeitsgefäßes einen Wechselstromwiderstand von der Größenordnung 10^8 Ohm besaß, wurde mit Gleichstrom gearbeitet¹¹. Es wurde ein Industrie-gerät der Fa. *R. Jahre*, Berlin (Teraohmmeter), verwendet, das uns in dankenswerter Weise vom II. Physikalischen Universitätsinstitut zur Verfügung

⁴ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).

⁵ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

⁶ Die von *Brown* und *Snyder*² beobachtete Niederschlagsbildung mit Phosphoroxychlorid konnte nicht bestätigt werden.

⁷ A. G. Loomis und H. Schlundt. J. Physic. Chem. **19**, 734 (1915).

⁸ O. Ruff und H. Lickfett, Ber. dtsh. Chem. Ges. **44**, 506 (1911).

⁹ H. Flood und J. Brunborg, Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. **14**, 21 (1941).

¹⁰ H. V. A. Briscoe und H. F. V. Little, J. chem. Soc. London **105**, 1310 (1914).

¹¹ C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton und J. Lewis, J. Chem. Soc. London **1951**, 1289.

gestellt wurde. Dieses Instrument besteht aus einer Elektrometerröhrenschaltung mit direkter Ablesung für Widerstände bis 10^{13} Ohm.

Bei der Leitfähigkeitsmessung wurden alle Vorsichtsmaßnahmen, wie sie bei elektrostatischen Messungen üblich sind, beachtet¹. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde 18 Stdn. vor der Messung in ein mit Paraffindeckel ausgestattetes Glasgefäß eingebracht. Am Boden des Glasgefäßes befand sich ein Tiegel mit Phosphorpentoxyd und an der Innenseite des Glasmantels ein geerdeter Drahtnetzzyylinder zur Ableitung elektrostatischer Ladungen. Die Zuleitungen waren im Paraffindeckel eingegossen. Der am Gerät abgelesene Widerstand betrug bei 20° $1,9 \cdot 10^{10}$ Ohm, was einer spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit von $9 \cdot 10^{-12}$ rez. Ohm entspricht.

Die übrigen im einzelnen nicht näher angeführten Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen sowie die präparativen Untersuchungen der Solvatbildung wurden ähnlich wie in den vorhergegangenen Arbeiten^{1, 5} durchgeführt. Bei allen Leitfähigkeitsmessungen wurde wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Lösungsmittels das Leitfähigkeitsgefäß während der Zugabe der zu lösenden Stoffe von trockenem Stickstoff durchspült.

Für die Unterstützung der Arbeit durch Institutsmittel danken wir Herrn Professor *A. Klemenc*.

UV-spektrographische Studien über die Bindung zwischen Eiweißkörpern und höher ungesättigten Fettsäuren.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Schauenstein und O. Gold.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Ausgehend von den in vorangegangenen Arbeiten¹ ausgeführten Überlegungen und Ergebnissen wurden die Bindungen zwischen Rinderserumalbumin bzw. „Seidenfibroinogen“² und höher ungesättigten Fettsäuren spektrographisch untersucht. Dabei ergab sich zunächst allgemein, daß die spektrographisch sehr sicher erfaßbare phenolische Dissoziationskurve der Tyrosingruppen der betreffenden Eiweißkörper ein neues und signifikantes Kriterium für das Auftreten einer Komplexbildung zwischen Protein und Fettsäure darstellt.

¹ *E. Schauenstein*, Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 187 (1952). — *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature 1952/53 (im Druck). — *K. L. Zirm* und *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **83**, 1015 (1952). — *A. Musger*, *K. L. Zirm* und *E. Schauenstein*, Der Hautarzt **3**, 170 (1952). — *K. L. Zirm*, *H. Axenfeld* und *E. Schauenstein*, Klin. Wschr. **30**, 788 (1952).

² *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1947).