

Mittelt man die acht Resultate (+337,₇, 337,₂, 335,₉, 329,₃, 344,₆, 342,₁, 350,₁, 334,₁ kcal) mit gleichem Gewicht, so erhält man +338,₉ ± 2,₃ kcal bei konstantem Volumen, bei konstantem Druck und ca. 20° C +339,₈ ± 2,₃ kcal pro Mol glasiges B₂O₃, für kristallisiertes [B₂O₃] +345 kcal⁵. Diese Daten dürften zur Zeit die wahrscheinlichsten sein.

Mit obigem Wert berechnen sich folgende Bildungswärmen der bisher thermisch untersuchten Borverbindungen aus den Elementen bei konstantem Druck und etwa 20° C (in kcal):

(B ₂ H ₆)	29, ₅	BBr ₃	70	[HBO ₂]	213, ₅
(BF ₃)	273, ₅	[B ₂ O ₃]	345	HBO ₂ , aq	213
HBf ₄ , aq	388, ₅	[H ₃ BO ₃]	282	[B ₂ S ₃]	112
(BCl ₃)	(104)*	H ₃ BO ₃ , aq	276, ₅	[BN]	33, ₅
besser	118, ₅	* direkt mit unreinem Bor gefunden.			

Ein Vergleich mit den Bildungswärmen analoger Verbindungen der Nachbarn ist von Interesse. Wir geben die modernsten Werte, wie die obigen mit modernen Hilfsgrößen berechnet:

(C₂H₆) 12,5 kcal. Daß das wenig stabile Diboran eine über doppelt so hohe Bildungswärme besitzt als das recht stabile Äthylen, rührt von der hohen Gitterenergie des Graphits her. (AlF₃) 236 kcal, (AlCl₃) 139, AlBr₃ 119, [Al₂O₃] 398, [Al(OH)₃] 314, [Al₂S₃] 121,₅, [AlN] 70 kcal.

Nur beim Fluorid ist die auf gleichen Aggregatzustand berechnete Bildungswärme der Borverbindung höher. [AlOOH] = Diaspor ist noch nicht untersucht.

⁵ Nach J. C. Southard, J. chem. Soc. [London] **63**, 3149 [1941], unterscheiden sich die Lösungswärmen von Glas und Kristall um 5,4 kcal.

Das Siedeverhalten von Mehrstoffgemischen

Von WILHELM JOST

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **1**, 576–580 [1946]; eingegangen am 15. Juli 1946)

Es wird über die Möglichkeit der Beeinflussung der Partialdrucke von Gemischen durch Zusatzkomponenten berichtet. Die Verbesserung bzw. Ermöglichung der Trennung von Gemischen durch Rektifikation, die an sich schwer oder gar nicht trennbar sind, wird erörtert. Zahlenwerte werden für die Systeme *n*-Heptan-Toluol-Anilin und Benzol-Cyclohexan-Anilin mitgeteilt.

I.

Für den Partialdruck p_i einer Komponente i gilt in einem Mehrstoffsystem (Gültigkeit idealer Gasgesetze vorausgesetzt)

$$R T \log \frac{p_i}{p_{i0}} = \Delta \mu_i, \quad (1)$$

wo p_{i0} der Dampfdruck der reinen Komponente i , $\Delta \mu_i$ die Änderung des chemischen Potentials der Komponente i beim Übergang von dem reinen Stoff zur Mischung. Für das Verhältnis der Dampfdrucke zweier Komponenten i und j einer beliebigen Mischung, das für die Möglichkeit einer Trennung durch Verdampfung maßgebend ist, folgt

$$\begin{aligned} p_i/p_j &= p_{i0}/p_{j0} \exp \left\{ \frac{\Delta \mu_i - \Delta \mu_j}{R T} \right\} \\ &= \alpha_i \exp \left\{ \frac{\Delta \mu_i - \Delta \mu_j}{R T} \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

wo α_{ij} das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten.

Eine triviale Folgerung: für hinreichende Verdünnung (Molenbrüche x_i, x_j in der Flüssigkeit $\ll 1$) gilt das Henrysche Gesetz, d. h. (2) muß übergehen in

$$p_i/p_j \approx \alpha_{ij} x_i/x_j. \quad (3)$$

Sofern also nicht gerade durch unzuweckmäßige Wahl von Zusatzkomponenten die Größe α_{ij} einen ungünstigen Wert annimmt, muß durch reine Verdünnung auch ein solches Zweikomponentengemisch, das wegen Auftretens eines azeotropen Punktes durch Destillation nicht trennbar war, trennbar werden. Auch für eine Kolonnendestillation läßt sich in diesem Fall immer ein geeignetes Verfahren angeben.

Für Aussagen außerhalb des Gebiets großer Verdünnungen sind spezielle Annahmen über die $\Delta \mu$ erforderlich. Allgemein gilt



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \Delta G = \Delta H_i - T \Delta S_i, \quad (4)$$

wo G das Thermodynamische Potential, H_i und S_i resp. partielle molare Enthalpie und Entropie, n_i Molzahl der Komponenten i .

Für Mischungen wird vielfach als selbstverständlich angenommen, daß die Mischungsentropie den Idealwert annimmt („Reguläre Mischungen“ nach Hildebrand¹). Wir setzen

$$\Delta S_i = -R \log x_i + \Delta S_{i,e}. \quad (5)$$

ΔH zeigt bei Zweistoffsystemen häufig einen bezüglich der Komponenten symmetrischen Verlauf. Wir setzen²

$$\Delta H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n A_{kl} \frac{n_k n_l}{\sum_{r=1}^n n_r} + \Delta H_e; \quad A_{kl} = A_{lk}; \quad A_{kk} = 0; \quad (6)$$

und entsprechend

$$\Delta H_i = \sum_{k=1}^n A_{ik} x_k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n A_{kl} x_k x_l + \Delta H_{i,e} \quad (7)$$

und behandeln $\Delta S_{i,e}$ und $\Delta H_{i,e}$ zunächst als Korrekturglieder. Mit (4), (5) und (7) liefert (2):

$$p_i/p_j = \alpha_{ij} \frac{x_i}{x_j} \exp \left\{ \sum_{k=1}^n [A_{ik} - A_{jk}] x_k / RT \right\} \exp \frac{\Delta S_{j,e} - \Delta S_{i,e}}{R} \exp \frac{\Delta H_{i,e} - \Delta H_{j,e}}{RT}, \quad (8)$$

wobei vielfach die letzten beiden Faktoren als von 1 wenig verschiedene Korrekturglieder aufgefaßt werden können.

Zunächst eine wiederholt gemachte³, aber wenig bekannte Folgerung für $x_i = x_j$ bei Zweistoffgemischen: Wenn die beiden letzten Faktoren = 1 gesetzt werden dürfen (was bedeutet, daß entweder in (5) und (7) die Zusatzglieder $\Delta S_{i,e}$ und $\Delta S_{j,e}$ zu vernachlässigen sind, oder das ΔS_e und

¹ J. J. von Laar, Z. physik. Chem. **72**, 723 [1910]; Thermodynamik, Groningen 1935; van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands II usw. (J. A. Barth, Leipzig 1899). J. H. Hildebrand, Solubility, New York 1936; zur Theorie vergl. E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **135**, 181 [1932]; **148**, 304 [1935]; Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937]; R. H. Fowler u. G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. **33** [1937]; J. G. Kirkwood, I. physik. Chem. **43**, 97 [1939].

² Für ältere Werte an binären Systemen mit entsprechendem Verlauf von ΔH vergl. R. Kremann, R. Meingast u. F. Gugl, Mh. Chem. **35**, 1235—1385 [1914].

ΔH_e bezüglich x_i und x_j symmetrisch sind), so gilt in diesem Punkt:

$$\left(\frac{p_i}{p_j} \right)_{x_i=x_j} = \alpha_{ij}, \quad (9)$$

d. h. das Dampfdruckverhältnis dieser Komponenten in der Mischung wird gleich dem der reinen Komponenten, die Mischung verhält sich im Punkt $x_i = x_j$ wie eine ideale. Trägt man auf (wenn wir übereinkommen, die Bezeichnung so zu wählen, daß $p_{i0} > p_{j0}$, $\alpha_{ij} > 1$ ist)

$$\xi_{iD} = \frac{p_i}{p_i + p_j}, \quad \xi_{iF} = \frac{x_i}{x_i + x_j}, \quad *$$

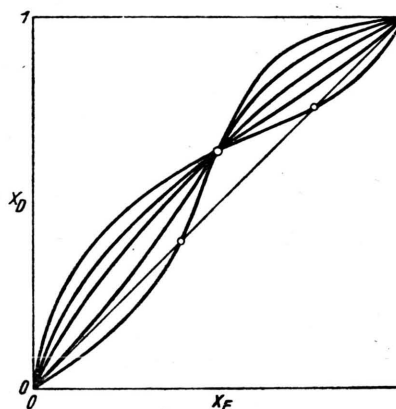


Abb. 1

so ergibt sich in dieser Näherung das Bild der Abb. 1, wo ein festes Verhältnis α_{ij} , aber mit den eben gemachten Einschränkungen beliebige Mischungs-Enthalpien und -Entropien vorausgesetzt sind. Auch beliebig stark vom idealen Verhalten abweichende Mischungen (der Schnittpunkt mit der Geraden $\xi_F = \xi_D$ gibt den azeotropen Punkt) gehen durch den gleichen Punkt für $\xi_F = 0,5$. Ein ausführliches Material von Zweistoffgemischen diskutiert Kirejew³.

Als praktische Konsequenz für die Ermittlung von Siedediagrammen ergibt sich daraus: in dieser Näherung** läßt sich das Siedediagramm für

³ K. F. Herzfeld u. W. Heitler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **31**, 536 [1925]; W. Heitler, Ann. Physik (4) **80**, 630 [1926]; V. Kirejew, Acta physicochim. U.R.S.S. **13**, 454 [1940].

* Diese Größen gehen bei Zweistoffgemischen über in die Molenbrüche x_D und x_F der leichtersiedenden Komponenten in Dampf und Flüssigkeit; wir erhalten also die Destillationsproblemen angemessene übliche Darstellung.

** D. h. die beiden letzten Terme in (10) gleich 1 gesetzt.

x_1	x_2	\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	α_{12}^0	$\bar{\alpha}_{12}$	$\bar{\alpha}_{12}/\alpha_{12}^0$	$A_{13}-A_{23}$
0,822	0,178	0,247	0,053	0,700	1,13	2,58	2,28	760
0,712	0,288	0,214	0,086	0,700	1,18	2,26	1,92	616
0,395	0,605	0,126	0,194	0,67	1,47	2,83	1,93	693
0,158	0,842	0,052	0,278	0,68	1,63	2,85	1,75	776
0,702	0,298	0,428	0,182	0,39	1,24	1,96	1,58	785
0,70	0,30	0,598	0,252	0,16	1,24	1,56	1,26	1016
0,50	0,50	0,02	0,02	0,96	1,37	3,56	2,60	790
Mittel								777

Tab. 1. *n*-Heptan-Toluol-Anilin*.

* Genauere Messungen würden voraussichtlich einen systematischen Gang in $A_{13}-A_{23}$ hervortreten lassen. Für Anilin bedeutet der Ansatz regulärer Mischung

mit symmetrischem ΔH keine gute Näherung. Die Ausdrücke wurden hierfür durch Hinzunehmen asymmetrischer Terme verbessert.

Zweistoffgemische bereits angeben, wenn ein einziger Meßpunkt außerhalb $x_i = x_j$ vorliegt (denn in diesem Falle, $n=2$, $i=1$, $j=2$, bleibt von dem ersten Exponentialglied nur $\exp [A_{12} (x_2 - x_1)]/RT$, also nur eine willkürliche Konstante).

II.

Außer dem von Kirejew diskutierten Material zeigen Messungen meines früheren Mitarbeiters L. Sieg (über die dieser an anderer Stelle berichten wird), daß mit dieser Näherung formal recht befriedigende Resultate erhalten werden.

Für Mehrstoffsysteme übersehen wir die Verhältnisse am einfachsten bei einem Dreistoffsystem, in welchem wir die dritte Komponente als Zusatz auffassen. Es gilt dann:

$$p_1/p_2 = \alpha_{12} \frac{x_1}{x_2} \exp \left\{ A_{12} (x_2 - x_1) + (A_{13} - A_{23}) x_3 \right\} / R T \cdot \text{Korrekturglieder.} \quad (10)$$

Bei geeigneter Wahl der Zusatzkomponente 3 kann das Trennverhalten der Komponenten 1 und 2 außerordentlich verbessert werden, z. B. auch ein azeotroper Punkt zum Verschwinden gebracht werden. Als Maß für die Trennfähigkeit führen wir etwa einen Trennfaktor $\bar{\alpha}_{12}$ ein, dadurch definiert, daß zwischen p_1, p_2, x_1, x_2 formal die gleiche Beziehung bestehen soll wie bei idealer Mischung, wo für alle Konzentrationen gilt:

$$p_1/p_2 = \alpha_{12} x_1/x_2. \quad (11)$$

Vergleich mit (10) zeigt, daß der konzentrationsabhängige Trennfaktor $\bar{\alpha}_{12}$ gegeben ist durch (wenn wir die zugehörigen x überstreichen):

$$\bar{\alpha}_{12} = \alpha_{12} \exp [A_{12} (\bar{x}_2 - \bar{x}_1) + (A_{13} - A_{23}) \bar{x}_3] / R T \cdot \text{Korrekturfaktor,} \quad (12)$$

während in der nichtidealen Mischung ohne Zusatz (x_1, x_2) gilt:

$$\bar{\alpha}_{12}^0 = \alpha_{12} \exp [A_{12} (x_2 - x_1)] / R T \cdot \text{Korrekturfaktor'}. \quad (13)$$

Als relative Verbesserung des Trennfaktors durch den Zusatz* ergibt sich:

$$\frac{\bar{\alpha}_{12}}{\bar{\alpha}_{12}^0} = \exp [A_{12} (\bar{x}_2 - x_2 - \bar{x}_1 + x_1) + (A_{13} - A_{23}) \bar{x}_3] / R T \cdot \text{Korrekturfaktor'}. \quad (14)$$

In Tab. 1 bringen wir Meßwerte für das System *n*-Heptan (1), *Toluol* (2) und *Anilin* (3) als Zusatzkomponente. Ähnlich günstige Resultate liefert das System *Benzol-Cyclohexan-Anilin*, Tab. 2, das in der S. 577 angegebenen Darstellung nochmals in Abb. 2 zu finden ist.

\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	x_1	x_2	α_{12}^0	$(\bar{\alpha}_{12}/\alpha_{12}^0)$ gem.	$(\bar{\alpha}_{12}/\alpha_{12}^0)$ ber.
0,252	0,110	0,638	0,695	0,305	0,852	1,90	1,95
0,144	0,230	0,626	0,385	0,615	1,064	1,69	1,62
0,061	0,324	0,615	0,160	0,840	1,228	1,47	1,51
berechnet mit $A_{12}=320$; $A_{13}-A_{23}=660$							

Tab. 2. Benzol-Cyclohexan-Anilin.
Berechnet mit $A_{12}=320$; $A_{13}-A_{23}=660$.

III.

Die hier gebrachte Auswahl aus einem größeren Material zeigt, daß erstens die zu erwarten-

*) Wir finden für sehr verdünnte Lösungen nebenbei das Resultat von S. 576 wieder.

den, praktisch bedeutsamen Effekte vorhanden sind, und daß zweitens der Ansatz (8) ohne die Korrekturglieder bereits eine formal recht gute Beschreibung liefern kann. Trotzdem heißt dies nicht, daß die Annahme „regulärer Mischungen“ berechtigt wäre⁴. Es wurde eine größere Anzahl orientierender calorimetrischer Messungen an Zweistoff-Systemen ausgeführt, welche ebenso wie in dem von Scatchard untersuchten Beispiel Benzol-Cyclohexan ergaben, daß die Systeme sich zwar formal durch (8) beschreiben lassen, daß man aber dazu einen kleineren Wert von ΔH nehmen muß, als er experimentell gefunden wird.

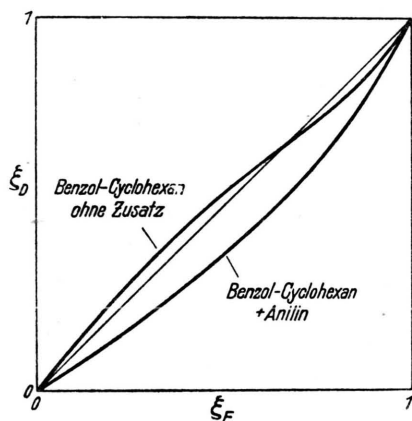


Abb. 2

Das heißt natürlich, daß in Wirklichkeit ΔS größer ist als der Idealwert, daß aber das Glied ΔS_e in erster Näherung zu ΔH proportional ist. Wie bereits Scatchard auseinandersetzt, dürfte dies durch eine besonders große Ordnung in der reinen Flüssigkeit zu deuten sein**.

In Fällen besonders ausgeprägter Ordnung (den als „assoziert“ bekannten Flüssigkeiten) drückt sich dies in bekannter Weise in einer besonders großen Entropieänderung beim Verdampfen (Trouton-Konstante) aus, die durchaus in Parallele zu setzen ist mit der anomalen Mischungsentropie⁵. Die Abweichungen sind nicht etwa klein, sondern zur Beschreibung der Ver-

suche sind in (8) manchmal Werte einzusetzen, die nur etwa der Hälfte der calorimetrischen Werte entsprechen. Ist dies für die in Frage kommenden Stoffgruppen einmal bekannt, so leistet (8) natürlich nützliche Dienste.

Zur ersten Orientierung über die mutmaßliche Wirkung von Zusatzkomponenten ist statt calorimetrischer Messungen vielfach die Beobachtung von kritischen Entmischungstemperaturen am bequemsten. Gemische mit positivem ΔH (negativer Mischungswärme) müssen bei hinreichend niedriger Temperatur in zwei Phasen zerfallen. In der Näherung „regulärer Mischungen“ mit $\Delta H = A_{12} n_1 n_2 / (n_1 + n_2)$ für ein Zweistoffsystem findet man für die kritische Entmischungstemperatur⁶ $T_k = A_{12} / 2R$, also numerisch rund gleich dem Maximalwert der Mischungsenthalpie ($= A_{12} / 4$ je Mol). So fiel die Wahl für die Destillation von Paraffin-Aromat-Gemischen auf Anilin (bzw. andere Amine oder auch Alkohole) als Zusatzkomponenten, weil bekannt ist, daß die kritischen Entmischungstemperaturen mit Aromaten am tiefsten liegen. Auch hier ist die Näherung regulärer Mischungen mit dem speziellen Ansatz für ΔH natürlich nicht sehr gut, aber für Vergleichszwecke vielfach nützlich. Die Abweichungen rühren wieder zum Teil vom nicht idealen Verhalten der Entropie, darüber hinaus von den vereinfachenden Annahmen über ΔH her, insbesondere der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit (die besonders für die Form der beobachteten Entmischungskurven eine große Rolle spielt). Beispielsweise ist in dem System Aceton-Schwefelkohlenstoff $\Delta H_{\max} = 342$ cal/Mol Mischung⁷ bei Zimmertemperatur, $T_k = 222^\circ$; hier muß die Mischungsentropie beträchtlich über dem Idealwert liegen. Umgekehrt ist im System Phenol-Wasser Wasser $\Delta H_{\max} = 215$ cal, während T_k bei 341° abs. liegt. Diese Diskrepanzen lassen sich aber zu Rückschlüssen auf das Siedeverhalten verwerten.

Entsprechend diesen Erfahrungen mußten zur Darstellung der Ergebnisse in den Tabellen 1 u. 2 A_{ik} -Werte verwendet werden, die nur etwa $1/2$ der calorimetrischen entsprachen.

⁵ Bis zu einem gewissen Grad sogar quantitativ, vergl. A. J. Staverman, Cohäsie-Krachten in vloeibare Mengsels, Dissertat. Leiden 1938.

⁶ Vergl. dazu auch Kirkwood¹.

⁷ Hirobe, Landolt-Börnstein.

⁸ K. Clusius u. W. Ringer, Z. physik. Chem. (A) 187, 186 [1940].

⁴ Vergl. G. Scatchard, Trans. Faraday Soc. 33, 160 [1937]; G. Scatchard u. C. L. Raymond, J. Amer. chem. Soc. 60, 1278 [1938]; G. Scatchard, S. E. Wood u. J. M. Mochel, J. phys. Chem. 43, 119 [1939].

**) Vergl. die Diskussion bei Kirejew¹.

IV.

Die praktische Verwendung der Resultate ist evident. Man kann in sehr vielen Fällen das Destillationsverhalten von Gemischen durch Zusätze bessern bzw. nicht trennbare Gemische überhaupt erst durch Destillation trennfähig machen. Hierunter fallen auch die bekannten Beispiele „azeotroper“ Destillation.

Für die praktische Ausführung hat man dafür zu sorgen, daß der Zusatz in der gewünschten Konzentration in der Destillationskolonne anwesend ist. Je nach dem Siedeverhalten des Zusatzes erreicht man dies durch Aufgeben an einer geeigneten Stelle der Kolonne, in der Blase oder im Kondensator. Die erwähnten Systeme mit Anilin ergaben z. B. ausgezeichnetes Destillationsverhalten, wenn auf eine kontinuierlich arbeitende Kolonne in einigem Abstand unter dem Kopf Anilin zulaufen gelassen wurde. Die leichter siedende Komponente konnte dann rein ge-

wonnen werden, die andere mußte in einer zweiten Kolonne vom Anilin getrennt werden. Aus dem sonst durch Destillation untrennbaren Gemisch Cyclohexan-Benzol, das sich in einer sehr großen Blase befand, konnte fast reines Cyclohexan abdestilliert werden, indem in einer diskontinuierlich arbeitenden Kolonne in der angegebenen Weise Anilin zugegeben wurde, das sich in der Blase anreicherte.

V.

Weiteres Material soll später an anderer Stelle publiziert werden. Die Untersuchung aller in Frage kommenden thermodynamischen Größen an einer Reihe binärer und tertiärer Systeme ist in Angriff genommen worden.

Die voranstehend beschriebenen Ergebnisse wurden während der Jahre 1941 bis 1943 bei dem Versuch der Reindarstellung reaktionskinetisch interessierender Substanzen erhalten.

Über die Hydrolyse einiger organischer Halogenverbindungen in Dioxan-Wasser-Gemischen

VON HORST BÖHME und HANS-JÜRGEN HENNING

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem¹

(Z. Naturforsch. 1, 580—584 [1946]; eingegangen am 20. Juli 1946)

Die Hydrolyse von Benzylchlorid, Methyl-phenyl-chlor-methan und Diphenyl-chlor-methan wird in Wasser-Dioxan-Gemischen verschiedener Zusammensetzung gemessen. Es wird eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalt des Mediums festgestellt und darüber hinaus eine Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Dielektrizitätskonstanten der Dioxan-Wasser-Gemische wahrscheinlich gemacht, die sich mathematisch formulieren läßt.

Bei der Messung der Hydrolysegeschwindigkeit organischer Halogenverbindungen ist das chemisch recht indifferente und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Dioxan als Lösungsmittel sehr geeignet, weil es die Durchführung der Reaktion im homogenen Medium erlaubt. Bei den bisherigen Veröffentlichungen² handelt es sich nun meist um spezielle Fragestellungen, während die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

von der Zusammensetzung der Dioxan-Wasser-Gemische bisher noch nicht auf breiterer Basis untersucht wurde. Eine Klärung dieser Frage wurde wünschenswert im Verlauf der vor einiger Zeit durchgeführten Untersuchung³ sauerstoff- und schwefelhaltiger Halogenverbindungen, deren Hydrolyse in wechselnd zusammengesetzten Di-

¹ Derzeitige Anschrift des Verf.: Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

² A. R. Olsen u. R. S. Halford, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2644 [1937]; D. R. Read u. W. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1939**, 478; G. W. Beste u. L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2481 [1940].

³ H. Böhm e., Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 248 [1941].