

BeSiN₂ ist farblos und gleicht in seinem chemischen Verhalten dem AlN.

Die kristallographischen Daten sind: $a = 2,87_2 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 4,67_4 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c/a = 1,62_7$. Die Röntgendiffraktion ergibt sich zu $3,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, während experimentell $3,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gefunden wurde. Auf eine Ordnung der Metallatome deuten einige sehr schwache Überstrukturlinien hin, auf eine geringe Phasenbreite mit einigen Prozenten Beryllium-Überschuß der Verlauf der Gitterkonstanten.

Aachen, Zentrallaboratorium der Allgemeinen Deutschen Philips Industrie G.m.b.H., Laboratorium Aachen

A. RABENAU und P. ECKERLIN

Eingegangen am 28. November 1958

¹⁾ GOODMAN, C. H. L.: Nature [London] 179, 828 (1957).

Zur Korrosion der Metalle im Salzwasser

Magnesium läßt sich in Wasser, das Cl⁻-Ionen enthält, ungemein stark korrodieren. Das Substrat wird hier mit einem weißen Niederschlag bedeckt. Der Autor hat dieses Korrosionsprodukt mit Hilfe der Röntgenstrahlanalyse als basisches Magnesiumchlorid bestimmt.

Pulver des reinen Magnesiums war während dreier Monate bei Zimmertemperatur in einer 0,1-normalen Lösung von Kaliumchlorid eingetaucht. Das auf diese Weise gebildete Korrosionsprodukt wurde ungefähr 1 Std in Wasser gekocht, um das Kristallwachstum zu veranlassen. Der erhaltene Niederschlag diente als Versuchsprobe. Aus dem Vergleich des von der Probe aufgenommenen Beugungsbildes und des bekannten Bildes des basischen Magnesiumchlorides ist ersichtlich, daß das in Frage kommende Korrosionsprodukt dem basischen Magnesiumchlorid entspricht.

Die außerordentliche Korrosion des Magnesiums in Salzwasser erklären zwar einige Forscher kolloid- bzw. elektrochemisch²⁾. Nach dem vorliegenden Versuch handelt es sich aber um die Bildung des basischen Magnesiumchlorids, das eine wichtige Rolle bei dieser Korrosion spielt. Auch bei der Korrosion der verschiedenen Metalle in Salzwasser, und zwar an Kupfer, Eisen, Blei und Zink, wurden stets basische Chloride nachgewiesen.

Der Autor möchte behaupten, daß die Metallkorrosion im Salzwasser durch die Bildung des basischen Metallchlorids zu verstehen ist. Das ist der Fall insbesondere bei praktischer Korrosion in Japan, wo die Luft nicht nur feucht ist, sondern auch Meersalz enthält.

The Railway Technical Research Institute, I-chome Shibakaidori Minatoku, Tokyo, Japan

Y. AOYAMA

Eingegangen am 31. März 1958

¹⁾ FEITKNECHT, W., u. F. HELD: Helv. chim. Acta 27, 1480 (1944). — ²⁾ YAMAGUCHI, S.: Kolloid-Z. 126, 155 (1952). — EVANS, U. R.: Metallic Corrosion, Passivity and Protection, S. 212. London: Arnold 1948.

Possible Intramolecular Proton Transfer during the Electronic Excitation of Acetanilide

Acetanilide absorbs light in the near ultraviolet region at a longer wavelength and with a higher molecular extinction coefficient than aniline (see Table 1). This is rather interesting because acetylation of the amino, hydroxyl or mercapto group attached to a benzene nucleus would be expected to lead to a hypsochromic shift and diminished absorption. In

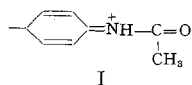
Table 1. Spectra in 95% ethanol. Wavelengths in mμ. High intensity bands only are given

	λ_{\max}	ϵ_{\max}		λ_{\max}	ϵ_{\max}
C ₆ H ₅ NHCOCH ₃ ^{a)}	242	14 400	C ₆ H ₅ OCOCH ₃	214	
C ₆ H ₅ N(CH ₃)COCH ₃	226	5 600	C ₆ H ₅ SCOCH ₃	214	
C ₆ H ₅ NH ₂	234	8 000	C ₆ H ₅ OH	220	4700
C ₆ H ₅ NHCH ₃	245	10 500	C ₆ H ₅ SH	237	7000
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂ ^{b)}	251	12 900	C ₆ H ₅ SCH ₃	254	9500
C ₆ H ₅ OCH ₃	220	7 100			

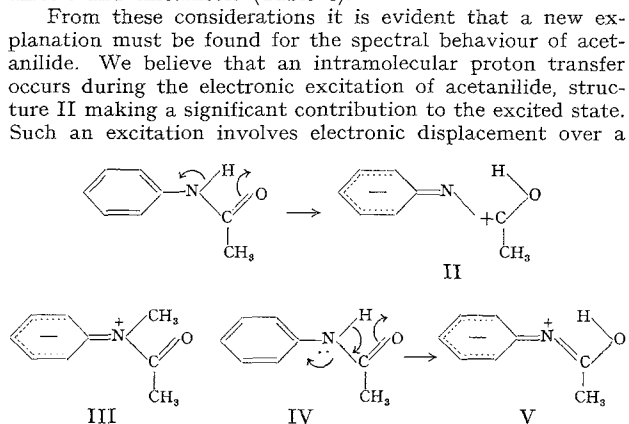
^{a)} In cyclohexane $\lambda_{\max} = 239$, $\epsilon_{\max} = 13 300$. — ^{b)} Data from UNGNADE, H. E.: J. Amer. Chem. Soc. 75, 432 (1953).

the case of N-methylaniline, phenol and thiophenol and their acetyl derivatives the expected behaviour is indeed observed (Table 1).

The spectral behaviour of acetanilide was explained by previous investigators¹⁾ by assuming that the acetylation of aniline causes an extension of the conjugated system (I). If such a view has any basis, N-methylacetanilide should also absorb at a longer wavelength and have a higher absorption than N-methylaniline. This is, however, not the case (Table 1). It is also interesting to note that, as compared with N-methylacetanilide, acetanilide absorbs at a longer wavelength and has a higher molecular extinction coefficient. One would expect the reverse of it, bearing in mind that a methyl group on the nitrogen atom increases the electron density on the nitrogen atom and thus increases the electron-releasing power of the latter. It may be seen that the effect of introducing the methyl groups is as expected in the case of N-methylaniline, N-dimethylaniline, anisole and thioanisole (Table 1).



From these considerations it is evident that a new explanation must be found for the spectral behaviour of acetanilide. We believe that an intramolecular proton transfer occurs during the electronic excitation of acetanilide, structure II making a significant contribution to the excited state. Such an excitation involves electronic displacement over a



longer length of the molecule and the observed red shift and the intensity of absorption becomes understandable. The above type of electronic excitation is dependent on the existence of a hydrogen atom attached to the nitrogen atom and, further, the hydrogen atom should be within a favourable distance from the carbonyl oxygen atom. In N-methylacetanilide, there being no such hydrogen atom, electronic excitation will lead to a contribution of structure III.

An alternative structure (V) might be thought of while considering the excited state of acetanilide. If such a structure is to make any significant contribution, the C=N=C atoms must be linear but such linearity cannot be expected to be attained according to the Frank-Condon principle, when excitation occurs from the ground state IV.

Department of Chemistry, Annamalai University, Annamalaiagar, India

V. BALIAH and T. RANGARAJAN

Eingegangen am 16. Dezember 1958

¹⁾ PICKARD, J. P., and A. F. MCKAY: Canad. J. Chem. 31, 897 (1953). — UNGNADE, H. E.: J. Amer. Chem. Soc. 76, 5133 (1954).

Diffusion von Proteinen durch Schichtgele

Die Erfahrung zeigte uns, daß die Diffusion von Fraktionen des Serumproteins durch mehrere aufeinander gelegte Agar-gele gleich gut verläuft wie in einem gleich dicken, kompakten Agarblock. Die geschichteten Gele können jedoch nach geeigneter Zeit abgehoben und darin einzeln die diffundierten Proteine analysiert werden. Dazu richten wir die 1,8 mm dicken Agar-Gele auf den Glasplatten des „Elphor-Auswertgerätes“, wie wir es für die Zwecke der Immun-Elektrophorese beschrieben haben¹⁾. 12 ml eines 1½% Agar-Gel bilden das Basis-Gel; im Abschnitt a ist kein weiteres Gel darübergelegt (Leerwert); im Abschnitt b liegt ein 1½% Agar-Gel auf, in dem noch 0,8% Gew-% Carboxymethylcellulose*) mitgelöst sind. Diesem negativen Kolloidelektrolyt vom Mol-Gew 110 000 kommen Kation-Austauscher-Eigenschaften zu; mit Agar entstehen völlig klare Mischgele. Im Abschnitt c schließlich liegen auf dem Basisgel 2 Schichten des Mischgels von Abschnitt b. Nun wird auf das oben aufliegende Gel aus einer Agla-Pipette soviel von 2%-Lösungen von Albumin, γ-Globulin und α₂-Makroglobulin**) aufgetropft, daß jeweils 200γ auf der Gel-Oberfläche liegen. Nach 24 Std in feuchter Kammer werden die Gele vom Basisgel abgehoben; das letztere wird unter Infrarot getrocknet, mit Amidoschwarz gefärbt und im