

auf den Gitterstäben $h + 2k \neq 0$ (mod.) konnte an Einkristallaufnahmen bestätigt werden. Durch Tempern wurden beliebige Fehlordnungsgrade erzielt. Das Umwandlungsintervall Wurtzit-Zinkblende liegt bei 885 bis 905°. Es wurde ferner von Frondel eine anomale Verschiebung der Reflexe in entgegengesetzter Richtung beobachtet, die durch Neigung zur Bildung einer 4-Schicht-(ABAC)-Struktur erklärt wird. Ihr Stabilitätsbereich konnte nicht festgelegt werden. Die untersuchte natürliche Zinkblende besaß eine 6-Schicht und eine 15-Schicht-Struktur. Diese wurde am synthetischen Wurtzit bisher noch nicht beobachtet.

A. NEUHAUS, Darmstadt: Zur Reaktionskinetik der orientierten Abscheidungen.

Bei künstlichen orientierten Abscheidungen auf Trägerkristallen zeigt sich, daß die Trägerhärte die Orientierbarkeit wesentlich beeinflußt. Dies wird besonders deutlich, wenn Reihenversuche auf Isotypen, bzw. Homotypen und möglichst dimensionsgleichen Trägerpaaren verschiedener Härte ausgeführt werden (z. B. Muscovit H. 1,5–2 und Margarit H. 3–4). Der jeweils weichere Träger orientiert leichter und vollkommener als der zugehörige härtere. Durch geeignetes Erwärmen wird aber die Orientierungsfähigkeit des härteren Trägers erheblich verbessert. Bei 650° verdampftes NaCl, das auf eine 500° vorgewärmte Spaltplatte von Orthoklas kondensierte, besaß die Orientierung: (100) NaCl // (001) Orthoklas; [100] Orthoklas (8,4 Å) // [110] NaCl (Doppelperiode = 8,0 Å); [010] Orthoklas (12,9 Å) // [110] NaCl (3fache Periode = 12 Å). Die Verwachsung erfolgt über die K-Ionen des Orthoklas (Ion-Ion-Verknüpfung). Die Orientierung setzt bei 500° (Orthoklas) schlagartig ein. Dieser scharfe Temperaturpunkt der beginnenden Orientierung dürfte anzeigen, daß die orientierte Abscheidung nicht als bloße Adsorption, sondern als zweidimensionale Verbindungsbildung der verwachsenen Stoffe anzusehen ist. Bei Erwärmung auf etwa 500° wurden auch Orientierungen von NaCl auf (110) von Hornblende und (100) von Wollastonit erhalten, jedoch nicht bei Cyanit. Die benutzten Anregungsbedingungen gelten vermutlich nur für wesentlich ionogene Trägergitter bzw. einzelne ionogene Gitterbausteine, und zwar zunächst nur für Abscheidungen aus dem Dampfzustand bzw. aus der Schmelze. Anschließend wird die beschriebene orientierte Abscheidung im Zusammenhang mit den Erfahrungen der Chromatographie erörtert.

E. PUFFE, Mechernich: Mineralfolge auf den Lagerstätten und Atombau¹⁾.

K. SPANGENBERG, Heidenheim: Sinterprodukte aus dem System CaO-(Mg, Fe)O-Al₂O₃-SiO₂¹⁾.

G. TRÖMEL und M. MÖLLER, Düsseldorf: Röntgenaufnahmen des Calciumorthosilikats Ca₂SiO₄ bei Temperaturen bis 1500° C.

Frühere Röntgenuntersuchungen hatten ergeben, daß die bei Zimmertemperatur beobachteten β - und γ -Modifikationen des Ca₂SiO₄ bei 1000° in eine α' -Modifikation umgewandelt werden. Die nun bis 1500° durchgeführten Aufnahmen zeigten, daß Ca₂SiO₄ bei 1500° die hexagonale Struktur des Glaserits besitzt. Diese hexagonale α' -Modifikation geht beim Abkühlen in die rhombische α' -Struktur über, die bis 700° stabil bleibt. Bei weiterer Abkühlung entsteht β -Ca₂SiO₄, das im Bereich 650° bis Zimmertemperatur beständig ist. γ -Ca₂SiO₄ entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von CaCO₃ und SiO₂. Es bleibt über 675° hinaus beständig. Bei 850° beginnt die Umbildung $\gamma \rightarrow \alpha'$, die bei 1000° rasch zu Ende verläuft. Nach dieser Umwandlung erhält man bei der Rückbildung immer die Phasen α , α' und β bei 1400° bzw. 675°. Bei Mischkristallen Ca₂SiO₄ mit etwa 10% (Na₂O + Al₂O₃ + CaO) tritt bei 1400° die α -Modifikation, bei 1300° die α' -Modifikation auf. Die Umwandlung $\alpha' \rightarrow \beta$ setzt unterhalb 600° ein, bei 550° liegt ein Zweiphasengebiet vor, in dem α' und β beständig sind. Bei 500° wird die Umwandlung zu β vollständig.

G. TRÖMEL und BARB. WINKHAUS, Düsseldorf: Die krystall-chemischen Beziehungen zwischen Aluminiumorthophosphat AlPO₄ und Siliciumoxyd SiO₂.

AlPO₄ kann in allen bekannten Modifikationen des SiO₂ krystallisieren. Bis 800° tritt Quarz-, bis 1100° Tridymit- und oberhalb 1100° Cristobalit-Struktur auf. Bei einigen Herstellungsverfahren entstand sofort AlPO₄-Tridymit oder AlPO₄-Cristobalit. α - und β -Modifikationen von AlPO₄ stimmen sehr nahe mit den entsprechenden SiO₂-Strukturen überein. Beim kubischen α -AlPO₄-Cristobalit wurde die Gitterkonstante bei 250° C zu $a = 7,11 \pm 0,01$ Å bestimmt (α -SiO₂-Cristobalit $a = 7,12$ Å).

D. [VB 154]

Universität Mainz

Chemisches Kolloquium am 8. Dezember 1949

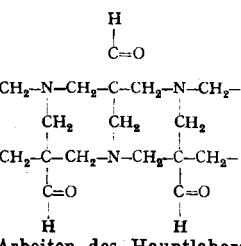
H. KRZIKALLA, Ludwigshafen: Einige Kapitel aus der Harzchemie.

Vortr. berichtete zunächst über die in der BASF Ludwigshafen/Rh. bereits 1930 entwickelten Dienaddukte aus Kolophonium, Maleinsäure und mehrwertigen Alkoholen, die unter der Bezeichnung KM-Harze als Lackharze in den Handel gebracht und in größeren Mengen fabriziert wurden, dann über ein Kondensationsprodukt aus Ammoniumsulfat, Formaldehyd und Acetaldehyd, das seit 1939 in größeren Mengen unter der Bezeichnung

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 341 [1949].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 406 [1949].

„Luresin“ zum Strecken der Kolophonium-Vorräte bei der Papierleimung in Deutschland verwendet wurde. Das wasserlösliche Produkt besitzt sehr stark fallende Wirkungen auf wäßrige Lösungen von sauren salzbildenden Gruppen (wie -COOH oder -SO₃H) enthaltende Verbindungen. Die Konstitution des Luresins wurde auf Grund seiner Eigenschaften erörtert und folgende Konstitution angenommen:



Schließlich wurde auch noch über weitere Arbeiten des Hauptlaboratoriums der BASF berichtet, die eine Synthese eines Stoffes mit Kolophonium-ähnlichen Eigenschaften für die Papierleimung zum Ziel hatten. Es wurden die verschiedenen eingeschlagenen Wege geschildert, die zuletzt zu den Benzylcarbonsäuren von aromatischen Kohlenwasserstoffen führten, deren Salze die gleiche Ausgiebigkeit bezüglich der leimenden Wirkung auf Papier wie Kolophonium hatten. Kr. [VB 150]

Technische Universität Berlin

9. Kolloquium für Elektrochemie und Korrosionsforschung am 4. Nov. 1949

R. FREIER, Dahlem: Quantitative Messungen von Sauerstoff-Bedeckungen auf Metallocberflächen durch Lokalelementenode.

Ein galvanisches Element mit einer weitgehend unpolarisierbaren Elektrode und einer Elektrode, deren Oberfläche durch Luftsauerstoff, gelösten molekularen oder adsorbierten Sauerstoff bedeckt ist, liefert eine Elektrizitätsmenge, die quantitative Rückschlüsse über die Sauerstoff-Bedeckung der Elektrodenoberfläche zuläßt. Im Gegensatz zu U. R. Evans¹⁾, der in reinen differentiellen Belüftungselementen die geflossene Elektrizitätsmenge nur mit dem Gewichtsverlust der Anode verglich, hat, ohne die kathodische Sauerstoff-Bedeckung in seine Betrachtung einzubeziehen — obwohl sie zweifellos den anodischen Gewichtsverlust steuert — verwendet Vortr. als Maß für den Stoffumsatz bzw. Reaktionsverlauf die insgesamt gelieferte Elektrizitätsmenge.

Es wurde gezeigt, daß das galvanische Element aus edlerem Oxyd und unedlerer Bezugselektrode es ermöglicht, noch Bruchteile einer aus Oxyd bzw. adsorbiertem Sauerstoff bestehenden Atomschicht nachzuweisen und gelösten Sauerstoff um mehrere Größenordnungen empfindlicher zu messen, als die gebräuchliche chemische Methode von Winkler es erlaubt. Die Messung der Elektrizitätsmenge liefert also quantitative Ergebnisse, während Potentialmessungen nur qualitative Aussagen gestatten. Die experimentellen Ergebnisse beweisen, daß der kathodische Depolarisationsvorgang der angewandten galvanischen Mikroelemente durch Reduktion der kathodischen Sauerstoff-Bedeckung zustande kommt, die sich fortlaufend erneuert, solange der Elektrolyt Sauerstoff enthält. Die Sauerstoff-Bedeckung betätigt sich elektromotorisch als Kathode des galvanischen Elementes gegenüber der relativ unpolarisierbaren Anode.

Weiterhin untersuchte Vortr. mittels der Elektrodenkombination Platin-Cadmium die Stromlieferung bei Gegenwart anderer Oxydationsmittel und den Einfluß von Konzentration und pH-Wert.

Aussprache:

H. Fischer, Berlin: Ist das Verfahren geeignet, Schichtdicken von etwa 1–10 μ , wie sie in der Technik auftreten, zu messen? Vortr.: Derartige Messungen wurden noch nicht durchgeführt. Die stärksten gemessenen Oxydschichten an Kupfer-Kathoden betrugen 250 Å. Bei stärkeren Schichten dürfte die abnehmende elektrische Leitfähigkeit nicht ohne Einfluß sein. H. Fischer, Berlin: Welche Grenze ist dem Verfahren hinsichtlich der Reduzierbarkeit der Oxydschicht gesetzt? Ist es erwiesen, daß z. B. Oxyde auf V2A-Stählen, in denen das Chromoxyd zum Teil spinellartig gebunden ist, quantitativ abgebaut werden? Die für V2A-Kathoden gefundenen Werte sind auffällig klein. Vortr.: Da die Oxydfilme auf V2A-Stahl und Chrom sehr fest auf der Oberfläche haften, lassen sie sich im Gegensatz zu denen der anderen untersuchten Metalle möglicherweise nicht völlig abbauen. Eine Klärung dieser Frage wäre durch kombinierte anodische und kathodische Stromwirkung auf die Metallkathode denkbar. — Zur Frage eines Höfers, ob Oxydfilme auf Aluminium sich in gleicher Weise abbauen lassen, erklärt Vortr., daß es sich zur Zeit noch nicht angeben läßt, ob Aluminiumoxyd-Filme nach der elektrochemischen Methode quantitativ erfaßt werden können. H. F. [VB 151]

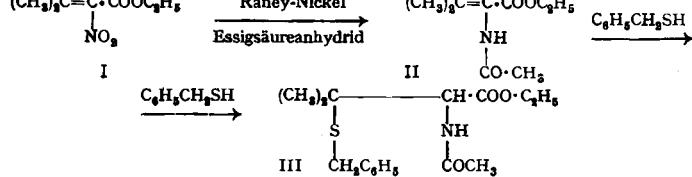
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 12. Januar 1950

O. SÜS, Wiesbaden-Biebrich: Über synthetische Arbeiten und Strukturfragen auf dem Penicillin-Gebiet.

Anhand der bisherigen Veröffentlichungen über die Konstitution der Penicillinnmolekel und unter Berücksichtigung eigener Versuchsergebnisse gab Vortr. ein kurzes Referat über die wichtigsten Belege für die β -Lactamformel.

Über vereinfachte Darstellungsmethoden²⁾ der auf analytischem Wege erhaltenen Spaltprodukte des Penicillins wird berichtet. In Vollständigung einer früher beschriebenen³⁾ Darstellungsmethode läßt sich das Penicillamin mit guten Ausbeuten auf folgendem Wege herstellen:



Verbindung III wird mit verdünnter Salzsäure verseift und in bekannter Weise zum Penicillamin (β - β -Dimethylylestein) entbenzylisiert.

¹⁾ U. R. Evans: Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen, Berlin, Springer-Verlag 1939.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 659, 92 [1947]. ³⁾ Ebenda 661, 38 [1948].