

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 4. Dezember 1952

W. HERR, Mainz: *Chemische Reaktionen der durch Kernprozesse gebildeten radioaktiven Atome.*

Die nach den verschiedensten Kernprozessen entstehenden Atome bekommen hohe kinetische Energiebeträge zuerkannt. In welcher Verbindung und in welcher Wertigkeitsstufe ein radioaktives Atom nach der Entstehung vorliegt, läßt sich u.U. experimentell einfach zeigen. Man gibt zu der radioaktiven Probe inaktive Trägersubstanzen des Elementes in den zu erwartenden Wertigkeits- und Bindungsformen zu und trennt nach gewöhnlichen analytischen Methoden die Substanzen und bestimmt ihre Radioaktivität. Die Verteilung der aktiven Atome läßt Rückschlüsse auf den Reaktionsweg zu.

Das Studium der Chemie der „heißen Atome“ hat bereits eine wichtige und interessante Anwendung gefunden, nämlich die Herstellung von radioaktiven Präparaten höchster Konzentration nach dem sog. Szilard-Chalmers-Verfahren. Dieses Verfahren ist im Prinzip ein Isotopen-Trennverfahren. Das vom Rückstoß betroffene Atom wird aus seiner Ausgangsverbindung gerissen und kann dann leicht isoliert werden. Am Beispiel der organischen Halogenverbindungen wurde gezeigt, daß, obwohl die Bindung Kohlenstoff-Halogen in jedem Fall gelöst werden sollte, doch ein großer Teil der radioaktiven Atome in der organischen Verbindung zurückbleibt. Dieser Anteil der organisch gebundenen Radioaktivität wird als „Retention“ bezeichnet. Die Retention wird durch kleine Mengen freies Halogen beeinflusst, eine Herabsetzung der Retention wird durch Zugabe von organischen Basen und durch Verdünnung bewirkt. In der Gasphase ist die Retention praktisch Null. Bei tiefer Temperatur wird die Retention sehr erhöht. Die analytische Untersuchung des organisch gebundenen Radiohalogens zeigt nun, daß die verschiedensten Halogen-Substitutionsprodukte gebildet werden. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit bei der Entstehung einzelner Reaktionsprodukte weist darauf hin, daß zwischen Reaktionen des schnell fliegenden (heißen) Atoms und des bereits abgekühlten zu unterscheiden ist. Eine Deutung der experimentellen Ergebnisse ist auf Grund der von Libby entwickelten Theorie möglich.

Auch aus anorganischen Verbindungen können (n , γ)-Rückstoßatome abgetrennt werden, wenn sich das betroffene Atom in einer anderen Wertigkeitsstufe vorfindet. So gewinnt man durch Neutronenbestrahlung von KMnO_4 das Radioisotop ^{56}Mn ($T = 2,6$ h) in praktisch gewichtsloser Menge in Form des $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Die Retention ist hier abhängig vom pH -Wert, von der Konzentration der Lösung und vom Aggregatzustand. Das Mn-Homologe, das Rhenium, zeigt ein diesbezüglich anderes radiochemisches Verhalten.

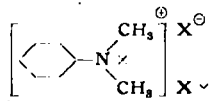
Am Kernisotomen $^{80}\text{Br}^*$ wurde gezeigt, daß auch chemische Reaktionen infolge Anregung und Neuordnung der Elektronenhülle möglich sind, obwohl nur sehr kleine Rückstoßenergien, die unter dem Betrag der chemischen Bindungsenergie liegen, zur Verfügung stehen. Chemische Umsetzungen werden auch nach der energiereicheren Kernreaktion ^{14}N (n , p) ^{14}C beobachtet. Werden einfache N-haltige Substanzen mit Neutronen bombardiert, so findet man die ^{14}C -Aktivität auf CH_4 , CH_3OH , HCN , HCOOH usw. verteilt. Das Studium der heißen Atom-Reaktionen verspricht u. U. eine Vereinfachung in der Synthese markierter Verbindungen. H. [VB 435]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 27. November 1952

L. HORNER, Frankfurt/M.: *Zur Existenz der Durchgangsradikale.*

Das allgemein formulierte Reaktionsschema¹⁾ wird am Beispiel gemischter aromatisch-aliphatischer tertiärer Amine z. B. Dimethylanilin eingehend geprüft. Es wird gezeigt, daß man ganz allgemein zu einem guten Verständnis des Reaktionsablaufes gelangt, wenn man einen „Primärverband“ annimmt, in welchem die



Durchgangsradikale (Definition siehe ¹⁾ und ²⁾) in abwartender Haltung mit endlicher Lebensdauer verharren. Durch Vergleich der jodometrisch gefundenen Werte mit den acidimetrisch ermittelten Werten eröffnet sich die Möglichkeit, etwas über die Le-

bensdauer der Durchgangsradikale im Primärverband auszusagen. Der Beweis für die Umwandlung der Aminium-Verbindungen in C-Radikale unter Abstoßung eines Protons wird durch das Studium der Autoxydation und des Verbrauchs an Stickoxyd erbracht. Es entstehen labile Sekundärperoxyde, deren Struktur diskutiert wird. In Gegenwart von Stickoxyd wird Dimethylanilin in N-Methyl-formyl-anilid bzw. p,p'-Dimethylamino-azoxybenzol umgewandelt. Der Sitz der Radikalstelle befindet sich demnach bevorzugt in p-Stellung bzw. in der Seitenkette in α -Stellung zum Stickstoff.

Die Umsetzung zwischen Trimethylamin und Chlor in wäßriger Lösung wird besprochen und die Deutung von H. Böhm kritisch diskutiert³⁾. Die von Pfeiffer und Wizinger⁴⁾ gegebene Deutung der Substitution über Carbenium-Ionen für das Beispiel der substituierten asymmetrischen Diphenyläthylene trägt einer Reihe experimenteller Befunde nicht Rechnung. Es wird ein Mechanismus über Merichinone vorgeschlagen. Schließlich wird gezeigt, daß sich auch das System: Äther-Stickstofftetroxyd¹⁾ sehr gut in das allgemeine Reaktionsschema einbaut. Der Bildung von Diazoniumsalzen kommt eine besondere Beweiskraft für das Auftreten von C-Radikalen zu. Bei tertiären Aminen⁵⁾ vom Typ des Dimethylanilins tritt im Gegensatz zu Anisol und seinen Derivaten eine 2fache Kernsubstitution ein. Als Nebenreaktionen laufen wie beim Anisol die oxydative Entalkylierung und Diazoniumsalzbildung ab. Thioanisole⁶⁾ wird von Stickstofftetroxyd nur in das Sulfoxid übergeführt. Abschließend wurde dann darauf hingewiesen, daß dem Vorgang der Dimerisierung⁴⁾ eine erhebliche Beweiskraft für die Bildung von C-Radikalen zugeordnet werden kann. Die Vereinigung zweier Reste zum Dimeren wird durch die Annahme des „Primärverbandes der Durchgangsradikale“ kinetisch plausibel. H. [VB 434]

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.

Hauptversammlung 9. bis 13. Oktober 1952 in Baden-Baden

Im Mittelpunkt der 40. Hauptversammlung (350 Teilnehmer) stand eine Vortragstagung, aus der Referate einiger Vorträge wiedergegeben werden. Im Rahmen der festlichen Hauptversammlung, bei der Bürgermeister Bergassessor a. D. Dr. Friedensburg, Berlin, über Zukunftsprobleme der deutschen Metallversorgung sprach, wurde die Georg-Agricola-Denk Münze an den Direktor des Instituts für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie, Prof. Dr.-Ing. F. Johannsen, verliehen.

H. F. EHRENBURG und W. PAUL, Göttingen: *Massenspektrometrische und radiometrische Untersuchungen an Blei-Isotopen und ihre Verwendbarkeit für die Probleme der Lagerstättenforschung.*

Das in den Erzen vorliegende Blei ist zusammengesetzt aus vier Isotopen mit verschiedenem Atomgewicht. Der Anteil der vier Isotopen ist davon abhängig, wieviel Zerfallsblei aus Uran und Thorium während der geologischen Entwicklungszeit entstanden ist. Daher lassen sich aus dem Isotopenmischungsverhältnis Rückschlüsse auf den Zeitpunkt der Abtrennung des Bleis aus dem Magma und auf genetische Zusammenhänge zwischen Erzen verschiedener Vorkommen ziehen. Das Meßverfahren wird beschrieben und Versuchsergebnisse werden mitgeteilt.

H. HÜTTENHAIN, Clausthal: *Die Bedeutung der Mineralanalyse für die praktische Lagerstättenforschung.*

Für die Mineralanalyse, die zur praktischen Lagerstättenforschung verwendet werden soll, werden als wichtigste Forderungen erachtet: Die Analysen haben sich auf Erze und Gangarten zu erstrecken. Neben der quantitativen Erfassung der Hauptelemente müssen auch die Spurenelemente erfaßt werden, weshalb chemische und spektrochemische Untersuchungen zweckmäßig parallel laufen sollen. Der Reinheitsgrad des Untersuchungsmaterials ist makro- und mikroskopisch zu prüfen. Der auswertende Wissenschaftler muß sich über die Grenzen der angewendeten Analysemethoden im klaren sein. Erst die Beobachtung aller dieser Voraussetzungen ermöglicht es dem Geochemiker, in Zusammenarbeit mit dem Geologen, Tektoniker, Lagerstättenkundler und Geophysiker zu richtigen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Lagerstätte zu kommen.

¹⁾ Ebenda 63, 531–532 [1951]. ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 461, 132 [1928]. ⁵⁾ Unveröffentlicht.

⁶⁾ α -Naphthyl-methyläther $\xrightarrow{\text{N}_2\text{O}_4}$ 4,4'-Dinaphthyl-methyläther; Dimethylanilin $\xrightarrow{\text{Cl}_2}$ Tetramethylbenzidin; Benzaldehyd-N-methylphenylhydrazin $\xrightarrow{\text{POOP}}$ N-methyl-osazon des Benzils.

¹⁾ Chem. Ber. 85, 804 [1952]. ²⁾ Diese Ztschr. 62, 359 [1950].

W. HELLING, Grevenbroich: *Über die Verarbeitung und Oberflächenbehandlung des Reinstaluminiums und seiner Legierungen.*

Die Frage der Erreichung möglichst hoher chemischer Reinheit hat während der letzten Jahrzehnte für viele Metalle große Bedeutung erlangt. Insbesondere für hochwertige Legierungen müssen hochreine Metalle verwandt werden. Beim Aluminium liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Eisen. Vergleicht man die Gußlegierungen mit dem Grauguß, die Knetlegierungen mit dem Stahl, so kann man im Reinstaluminium eine Parallele zu den rostfreien Stählen erblicken. Aluminium höchster Reinheit gestattet eine spezielle Oberflächenbehandlung, die den Werkstoff für verschiedene Verwendungszwecke, in denen höchste Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden, verwendbar zu machen. Es sind eine Reihe von Vorschlägen zur Erzeugung von Reinstaluminium gemacht worden, von denen in der Praxis die Dreischichtenelektrolyse die vorherrschende Stellung eingenommen hat. Im Laufe des letzten Jahres sind eine Reihe von Patentanmeldungen bekanntgeworden, die sich in der Hauptsache mit der Verbesserung des Wärmehaushaltes und des Elektrolyten beim Raffinationsprozeß befassen. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Frage der anodischen Lösung und kathodischen Abscheidung gewidmet. Veränderungen der Ofenbauweise bezweckten vor allem bessere Stromausnutzung und allgemeine Kosteneinsparungen.

Beim Schmelzen des hochreinen Aluminiums kommt es sehr leicht zu Verunreinigungen durch Silicium aus dem Ofenmauerwerk. Geeignete Maßnahmen, welche die Reaktion zwischen der Kieselsäure der Ofenwandung und dem Aluminium verhindern, sind gefunden worden, von denen vor allem die Imprägnation mit geeigneten Salzlösungen genannt werden.

Die Schwierigkeiten beim Gießen sind durch den sog. Wasserguß im wesentlichen überwunden worden. Reinstaluminium wird in Deutschland vorzugsweise für Elektrolytkondensatoren verwendet. Die Oberflächenbehandlung von Reinstaluminium-Legierungen mit Magnesium geschieht chemisch oder durch anodische Oxydation.

P. PICKHART, Frankfurt/M.-Rödelheim: *Isotopenanwendung in der Metallurgie.*

Die Möglichkeit, die Messung der Strahlungen, die beim Zerfall der radioaktiven Isotope entsteht, als Hilfsmittel für metallurgische Untersuchungen, insbesondere im Stofffluß und Stoffumsatz zu benutzen, ist vielfältig gegeben. So konnte beispielsweise bei der Fabrikation von Federspitzen aus einer Legierung der Platinmetalle mit Kobalt durch Zusatz eines geeigneten Kobalt-Isotopes bewiesen werden, daß bei mehrmaligem Umschmelzen der Legierung ein Verlust an Kobalt eintritt, so daß eine Legierung mit geringerem Kobalt- und entsprechend höherem Platinmetallgehalt zum Verkauf gelangt, als die Analyse vor dem mehrfachen Umschmelzen ergeben hatte.

Eine sehr bedeutsame Anwendung von Isotopen dürfte bei der Verfolgung eines in geringem Maße enthaltenen Bestandteiles einer Charge, z. B. des Rheniums bei der Kupferschiefelferverhüttung gegeben sein.

Zur Messung der Abnutzung des Ofenfutters im Hochofen, die mit den bergebrachten Mitteln schwer möglich ist, wird ein Kobalt-Präparat so in die Hochofenwand eingebaut, daß sich die Strahlung von außen messen läßt. Ist die Auskleidung so weit abgenutzt, daß das radioaktive Kobalt-Isotop in die schmelzflüssige Ofencharge aufgenommen wird, so läßt die Strahlung nach bzw. hört auf. Die Radioaktivität kann dann im Roheisen und in der Schlacke nachgewiesen werden.

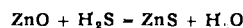
Die Gasgeschwindigkeit läßt sich nach *Voice* dadurch ermitteln, daß man kurzzeitig stoßweise Radium-Emanation in die Düsen einbläst und die Zeit stoppt, die benötigt wird, bis an der Gicht Radioaktivität festgestellt werden kann.

W. HOFMANN, Braunschweig (nach Arbeiten gemeinsam mit **K. Barteld**, **H. Hartmann**, **K. H. Schulte**, **Schrepping**): *Beobachtungen über die Sauerstoff-Löslichkeit von Blei- und Zinkschmelzen.*

Über die Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes in Bleischmelzen war vom Vortr. bereits bei der Tagung des Chemiker-Fachausschusses im Rahmen der vorjährigen Hauptversammlung der GDMB berichtet worden. Die Prozentgehalte an Sauerstoff waren durch Messung nach schneller Abkühlung der Bleischmelze aus verschiedenen Temperaturgebieten erhalten worden.

Neuerdings werden die Untersuchungen mit schlagartiger Abkühlung der Schmelze unter Verwendung der Vakuumextraktionsmethode durchgeführt. Die dabei gemessenen Sauerstoff-Werte liegen höher als die nach dem alten Verfahren ermittelten, was der wahren Löslichkeit in den einzelnen Temperaturbereichen näherkommen dürfte. Die Sauerstoff-Ausbeute mit der Saugkille bei Bleischmelzen dicht oberhalb des Schmelzpunktes zeigten sehr geringe Werte, woraus auf einen geringen Dissoziationsgrad der gelösten Oxyde geschlossen werden kann.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoff-Gehaltes in Zink befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Die Zerlegung des Zinkoxyds mittels Schwefel führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Aussichtsreich ist dagegen die Reduktion des gebundenen Sauerstoffs durch Schwefelwasserstoff, die nach der Gleichung:



abläuft.

Nach Eichung der Apparatur und Tastversuchen wurden verschiedene Feinzipfproben auf ihren Sauerstoff-Gehalt untersucht, wobei sich erstaunlich geringe Gehalte von beispielsweise 5 bis 9 g Sauerstoff pro Tonne Feinzipf ergaben.

W. TEWORTE, Duisburg: *Neuere Wege zur Erfassung von Stoffbilanzen in einem NE-Metallbetrieb* (erläutert an Beispielen der Duisburger Kupferhütte).

Die auf der Duisburger Kupferhütte verarbeiteten Kiesabfälle stellen ein Ausgangsmaterial mit nur geringen Gehalten an Kupfer, Zink und anderen gewinnbaren Metallen dar¹⁾, so daß der Stofffluß während der Verhüttung genau kontrolliert werden muß. Die Einrichtungen für die Mengenmessungen, Probenahme sowie die Analyse werden erörtert und besonders bewährte Verfahren der mechanischen Probenahme für stückiges und flüssiges Material ausführlicher beschrieben. Als solche sind zu nennen die automatische Probenahme vom Transportband, ein neu entwickelter Flüssigkeits-Probennehmer und die automatische pH-Wertmessung mit registrierendem Trübmesser, die für die laufende Kontrolle der Abwässer von besonderer Bedeutung ist. Bei dem hohen Wert, den gegenwärtig die Metalle haben, können in Abwässern, aber auch in Absetzschlacken und dergl. große Verlustquellen auftreten. Die Stoffbilanzstelle kann mit ihren Überwachungsorganen mit relativ geringem personellen und Kostenaufwand bestritten werden.

R. FISCHER, Stolberg: *Eindrücke vom Besuch amerikanischer Hüttenwerke.*

Im Rahmen zweier OEEC-Studienreisen wurden u. a. folgende Hüttenwerke besichtigt: sechs Bleihütten, sechs Zinkelektrolysen, zwei Anlagen zur elektrothermischen Zinkgewinnung, eine Anlage mit stehenden Muffeln, zwei FluoSolids-Röstanlagen und zwei Muffelhütten.

Die Kennzeichen und Neuerungen der amerikanischen Praxis der Blei- und Zink-Gewinnung wurden gezeigt, wozu Lichtbilder und zwei im Anschluß an den Vortrag vorgeführte Tonfilme über die Erzeugung von Blei und Zink bei der St. Joseph Lead Co. wirkungsvoll beitrugen.

R.-E. F. [VB 427]

Holzschutz-Tagung der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung

Hann.-Münden, 24. - 25. September 1952

Ausschuß „Holzzerstörende Pilze“

Im MPA plant *Gersonde* eine Arbeit über die Empfindlichkeit der Stämme der Normen-Prüfpilze gegenüber Natriumfluorid, Magnesiumsilicofluorid, Quecksilberchlorid, Natriumarsenat, Teeröl, Chlornaphthalin und Pentachlorphenol. *Lohwag*, Wien, regt an, die Arbeiten zur Beschleunigung der Pilzprüfung mit angereicherten Nährböden — Pepton, Phosphat usw. — zu forcieren. Die Methode *Leuteritz* (USA) wird für scharf und praxisnahe gehalten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Normenmethode ist aber noch nicht ohne weiteres möglich, so daß ein abschließendes Urteil nicht gegeben werden kann. Nomenklatur: Als verbindliche Bezeichnung für die Prüfpilze usw. sollen die im Buch von *Findlay* (1946) enthaltenen Bezeichnungen gewählt werden.

Ausschuß: „Prüfung der Eisenkorrosion“

Die Prüfung muß verschärft und soll mit einheitlich durch das MPA, Berlin, beschafftem Material vorgenommen werden. Neu hinzu kommt der Gaswirkungsversuch, der wegen Bifluoriden und organischen Chlor-Verbindungen notwendig erscheint.

W. BAVENDAMM, Reinbek b. Hamburg: *Untersuchungen über die Verbesserung und Abkürzung der mykologischen Verfahren zur Prüfung von Holzschutzmitteln.*

Das Prüfverfahren für Holzschutzmittel nach DIN 52176 braucht etwa $\frac{1}{2}$ Jahr Zeit. Versuche zur Abkürzung geben aber auch eine stärkere Streuung der Ergebnisse. Das Verfahren von *Trendelenburg* benötigt nur 1–2 Monate, fordert aber größte Sorgfalt und peinliche Holzauswahl, so daß es trotzdem bisher in der Praxis kaum verwendet wird. — Eine Beschleunigung des Pilzangriffs nach *Hof* durch Pepton-Zugabe zum Nährboden ist möglich. Bei *Coniophora cerebella* wird dadurch Abkürzung von 4 auf 2 Monate bei gleichem Grenzwert erreicht. Bei *Polystictus versicolor* ergaben sich schwankende Grenzwerte, bei *Poria* ¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 525 [1952].