

druck die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum bei einem Kohlenoxyd-Partialdruck von 8–10 atm erreicht. Durch Kobaltcarbonyl-Verbindungen als Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur für die Synthese der Ester aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Alkoholen wesentlich gesenkt werden. Nebenreaktionen werden vollständig unterdrückt. Für die Herstellung höherer Ester schlägt *Natta* einen zweistufigen Prozeß vor, der in der ersten Stufe Methylester aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Methanol liefert und der in der zweiten Stufe eine Umesterung mit höheren Alkoholen vorsieht. Hierbei wird Methanol zurückgewonnen und wieder in den Prozeß rückgeführt. Polycarbonäureester, Ketone und Ketoester werden aus Acetylen und Kohlenmonoxyd erhalten. Zu *Nattas* Bericht über die Polymerisation von α -Olefinen vgl. diese Ztschr. 67, 431, 432 u. 426 [1955].

W. Reppe gab einen Bericht über die Neuerschließung der Acetylen- und Olefin-Chemie.

Folgende Anlagen der BASF wurden genauer geschildert: Vinyläther-Synthese (1000 t/Monat), Butindiol-Synthese (4000 t/Monat) und die Produktion von Butylaerylat. Die Erzeugung von Propionsäure aus Äthylen, Kohlenmonoxyd und Wasser in Ludwigshafen hat bereits eine Kapazität von mehreren Tonnen je Tag erreicht. Propionsäure wird zur Herstellung von Vinylpropionat als monomeres Ausgangsprodukt für Kunststoffe verwendet. Interessant ist die kürzlich entwickelte Synthese von n -Alkoholen aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Wasser mit Eisencarbonylwasserstoff als Katalysator. *N-Propanol* und *Methanol* entstehen bereits bei 5 atm und 90 °C. Mit Hilfe von Eisencarbonylwasserstoff oder Eisencarbonyl und organischen Basen ist es möglich, Ammoniak und prim. sowie sek. Amine zu alkylieren. Ähnliche Katalysatoren führen zur Synthese von Hydrochinon aus Acetylen, Wasser und Kohlenoxyd.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd wurde nur in einem Beitrag behandelt, und zwar von *H. Koellbel, P. Ackermann und F. Engelhardt*. Beschrieben wurden das Fischer-Tropseh-Verfahren und die von den Vortr. entwickelte direkte Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf. Beide Verfahren werden vorteilhaft in flüssigem Medium ausgeführt. Die Ergebnisse einer großtechnischen Versuchsanlage mit einem Durchsatz von 3000 m³ Synthesegas/h wurden geschildert. Das Flüssigphasenverfahren, das die Rheinpreußen A.G. gemeinsam mit Koppers, Essen, und Koppers, Pittsburgh, verwertet, ist für den großtechnischen Einsatz reif. Es zeichnet sich durch Flexibilität in Bezug auf die Zusammensetzung der Ausgangsgase und der gewünschten Produkte sowie durch außerordentlich günstige Wärmeabfuhr und Einfachheit des Synthesefens aus. Auch die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasser ist vorzugsweise in der flüssigen Phase möglich. Es liegen Ergebnisse von halbtechnischen Versuchen vor, in denen Gichtgas verarbeitet wurde. Dieses Verfahren ist überall dort geeignet, wo Kohlenoxyd-haltige Gase als Nebenprodukt anfallen oder wo Kohlenoxyd in verhältnismäßig geringer Konzentration wie z. B. im Gichtgas vorliegt. Das Verfahren ist immer dann mit Vorteil anwendbar, wenn eine andere chemische Verarbeitung armer Gase wirtschaftlich nicht möglich ist.

Zusammensetzung des Erdöls

G. Gr. Schultze und *E. Kuss* untersuchten die Hochdruck-eigenschaften von Schmierölen an Modellsubstanzen und Erdölkohlenwasserstoffen. Die Viscosität polymerer Siliconöle ist

streng abhängig von der Kettenlänge, während die Druckabhängigkeit der Viscosität fast kaum vom Polymerisationsgrad beeinflußt wird. Für Kohlenwasserstoffe und Orthokieselsäureester wächst der Druckeinfluß auf die Viscosität mit der Kettenlänge an. Ringkohlenwasserstoffe in der Molekel beeinflussen die Viscositätsdruckabhängigkeit sehr stark.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung struktureller Gruppen in Mineralölen wird von *M. Baccareda* aufgezeigt, der die Ultraschallgeschwindigkeit in Mineralölen benutzt, um den Verzweigungsgrad von Kohlenwasserstoff-Mischungen zu messen. Diese Methode scheint für alle Produkte geeignet zu sein, die Verunreinigungen enthalten und bei denen Oberflächenspannungsmessungen unmöglich sind.

Anwendung der Erdölprodukte

Einen Überblick über neuere Entwicklungstendenzen in der Schmierölforschung vermittelten *G. H. Denison* und *F. W. Kavanagh*. Erst quantitative Vergleichsmaßstäbe für Korrosion, Abrieb, Schlammbildung, Ölklebung usw. ermöglichen es, in den Reaktionsmechanismus der Rückstandsbildung von Ölen einzudringen. Hingewiesen sei besonders auf die „*Piston Discoloration Number*“. Bei diesem Test wird das Ausmaß der verfärbten Kolbenoberfläche und die Art der Verfärbung nach bestimmter Betriebszeit zur Beurteilung der Ölqualität herangezogen. Die „*Ring Groove Deposit Number*“ erfaßt das Volumen der Ablagerungen an den Öringen. Farben und Dicke der Schicht sowie der peripheren Umfang der Ablagerungen dienen zur Abschätzung des Rückstandsvolumens. Ein genaues Maß des Kolbenringabriebs erhält man mit Hilfe von genormten und radio-aktivierten Ringen. Ohne daß die physikalischen Eigenschaften der Ringe sich verändern, kann man in wenigen Stunden genaue Abriebzahlen auf Grund der Radioaktivität im umlaufenden Betriebsöl ermitteln. Das Dispergiervermögen von Schmierölen für Kohlenstoff und Metallabrieb kann anschaulich durch elektronenmikroskopische Untersuchungen dargestellt werden.

Die Anwendung weiterer moderner physikalischer Methoden in der Schmierölforschung zeigten *F. T. Barwell* und Mitarbeiter. Erwähnt sei die Messung des elektrischen Widerstandes von Schmierschichten, die z. B. den Übergang von hydrodynamischer Schmierung zur Grenzschmierung zu erfassen gestattet. Optische Interferenzmethoden erlauben eine gute Beurteilung der Topographie metallischer Oberflächen, von deren Qualität bekanntlich die Reibung in hohem Maße abhängt. Die meisten Metalle sind mit einer dünnen Oxyd-Schicht bedeckt, zwischen denen die eigentliche Reibung stattfindet. Frisch deformierte Oxyd-Schichten, wie sie z. B. bei Einlaufen neuer Wellen entstehen, weisen Gitterfehlordnungen auf, die durch Elektronenemission bei Belichtung mit Hilfe von Geiger-Zählern gemessen werden können.

E. H. Kadmer und *H. Mauser* wiesen in einer experimentellen Arbeit auf den Einfluß der in die Ölwanne eindringenden Verbrennungsgase auf die Veränderung des Öles hin. Weitere Arbeiten befassen sich mit der Verwendung schwerer Kraftstoffe in Gasturbinen. Hier ist es besonders die Ablagerung von Verbrennungsrückständen auf den Turbinenblättern, die ernste Schwierigkeiten bereitet.

[VB 732]

Neue Aspekte der Valenztheorie

Unter dem obigen Titel wurde am 1. Oktober 1955 unter dem Vorsitz von *P. P. Ewald* und *D. Harker* ein Symposium am Polytechnic Institute of Brooklyn abgehalten:

J. C. SLATER, Brooklyn: *Die Beziehung zwischen der kovalenten und der Ionenbindung*.

Das bekannteste Beispiel einer kovalenten Bindung ist die Bindung in der Wasserstoff-Molekel. Es wurde gezeigt, daß die „molecular orbital“-Methode mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungen eine befriedigende Beschreibung der kovalenten Bindung ermöglicht, die auch auf kompliziertere Moleküle und auch auf feste Stoffe ausgedehnt werden kann.

Eine typische Ionenbindung ist z. B. die Bindung in NaF und ähnlichen Verbindungen. An Hand von LiF und LiH wurde gezeigt, wie eine solche Bindung analog einer kovalenten Bindung behandelt werden kann, nämlich ausgängend von der „molecular orbital“-Methode und unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen. Im Falle einer Molekel mit ungleichartigen Atomen reduzieren sich die „molecular orbitals“ zu ionischen Wellenfunktionen bei unendlicher Entfernung. Viele Bindungen liegen

in der Mitte zwischen kovalenter und Ionenbindung. Solche Beispiele sind z. B. die Zinkblende und Kristalle mit entspr. Struktur. Ähnliche Verhältnisse herrschen vor bei Phosphaten von dreiwertigen Metallen. Durch Betrachtung der Energieniveaus in solchen Systemen kann gezeigt werden, ob es sich um Halbleiter oder Isolatoren handelt. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind charakteristisch für eine Struktur, die zwischen einer kovalenten und einer Ionenbindung liegt.

R. E. RUNDLE: *Die Valenz in Verbindungen mit Elektronendefizit*.

Die Entdeckung der Borhydride durch *Stock* stellte eine ernste Schwierigkeit für die Valenztheorie dar, die auf der Existenz von Elektronenpaaren aufgebaut ist. Das Problem bekam allgemeineren Charakter mit der Auffindung von dimerem Aluminiumtrimethyl und tetramarem Platintetramethyl. Die letztere Verbindung ist die erste Verbindung mit Elektronendefizit, deren Struktur mit Sicherheit aufgeklärt ist. Die Struktur deutet an, daß Atome, die mehr niedrige Energieniveaus enthalten als Valenzelektronen, alle diese niedrigen Energieniveaus zur Bildung von

Valenzen benützen. Diese Regel macht es notwendig, Bindungen zu delokalisieren, wenn immer sich derartige zusätzliche Energieniveaus an der Bildung von Valenzen beteiligen. H_3^+ ist ein typisches Beispiel einer Verbindung mit Elektronendefizit.

Diese neue Regel hat sich als nützlich erwiesen in der Vorhersage neuer Verbindungen mit Elektronendefizit, in der Interpretation von interstitiellen Verbindungen und in der Deutung der Beziehungen zwischen kovalenter und metallischer Bindung. Obwohl die grundlegende Idee der Delokalisation von Bindungen klar ist, ist es meist schwierig, Strukturen mit delokalisierten Bindungen abzuleiten.

WILLIAM MOFFITT: *Die Spektren von schraubenförmigen Makromolekülen.*

Die Elektronenspektren von Molekellkristallen sind oft ebenso scharf wie Gasspektren, obwohl die Schwingungsintensitäten und

die genaue Lokalisierung der Energiebänder verschieden sein kann. Dieser Umstand kann auf Grund der sog. Exciton-Theorie erklärt werden. Es wird gezeigt, daß analoge Eigenschaften erhalten werden sowohl von einem linearen Aggregat identischer Moleküle oder Ionen in Lösung als auch von einem System von Chromophoren entlang einer Schraube.

Es wird gezeigt, daß die Elektronenabsorptionsbänder einer schraubenförmigen Molekül im allgemeinen zusammengesetzter Natur sind, nämlich aus einem parallelen und einem doppelt degenerierten senkrechten Band. Dieser Umstand verursacht gewisse optische Besonderheiten von schraubenförmigen Systemen wie z. B. die Doppelbrechung und die Rotationsintensität der Absorptionsbänder. Numerische Berechnungen wurden an dem Bandensystem von Polypeptiden im nahen UV ausgeführt, wo die chromophore Gruppe eine Amid-Gruppe ist.

[VB 737]

Rundschau

Physikalische Eigenschaften und Explosionsgrenzen gasförmiger und flüssiger Ozon-Sauerstoff-Gemische untersucht G. A. Cook. Physikalische Konstanten für Ozon: $K_p = 111,9 \pm 0,3$ °C; kritische Temperatur $-12,1 \pm 0,1$ °C; kritischer Druck 54,6 atm; Dichte bei -183 °C 1,57 g/cm³; Molwärme für gasförmiges Ozon 9,406 cal/Grad. Die kritische Lösungstemperatur in flüssigem Sauerstoff liegt bei $-179,9 \pm 0,3$ °C. Über dieser Temperatur sind flüssiges Ozon und flüssiger Sauerstoff in jedem Verhältnis mischbar. Die Explosionsgrenzen der Gasphasenmischungen bei 1 atm und 25 °C liegt bei einer Zündungsenergie von 0,004 Joule bei 15,0 Mol % O₃, für 0,47 Joule bei 9,1 % O₃. Für flüssige Phasen werden die Explosionsgrenzen wie folgt angegeben: -183 °C 17,6 Mol % O₃; $-195,7$ °C 6,9 Mol % O₃. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 39 M, 101). —Gä. (Rd 687)

Ein Laboratoriumverfahren zur Anreicherung von ¹⁵N durch Ionenaustauschchromatographie haben F. H. Spedding, J. E. Powell und H. J. Svec aus den Erfahrungen mit der Trennung der Seltenen Erden entwickelt. Die Anlage besteht aus einer Batterie von 10 cm starken Austauschsäulen, die mit einem sulfonsauren, mit H⁺-Ionen beladenen Kationenaustauscher gefüllt sind. Wässriges Ammoniak, das mit 0,5% NaOH eluiert wird, bildet in den in Serien geschalteten Säulen bald eine Zone mit einer stationären Länge aus. ¹⁵N reichert sich im letzten Teil der Zone an. Das Isotopenverhältnis ¹⁵N/¹⁴N hat sich nach einem Weg von 50 Zonenlängen in den ersten 90% der Zone von 0,00365 auf weniger als 0,00050 erniedrigt, an der Rückfront der Zone dagegen auf 0,25 erhöht. Erneute Chromatographie der letzten 2% der Zone in kleineren Säulen führte zu einer Rückfront der Zone, die über 74% ¹⁵N enthielt. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1393 [1955]). —He. (Rd 699)

Höherkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre wurden von Violet C. Shore und M. Katz gefunden. Luft wurde über Glaswolle-Filter geleitet, und zur Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von anderen störenden Verbindungen wurden die so gewonnenen Produkte mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und der Extrakt durch chromatographische Adsorptionsanalyse fraktioniert. Die Identifikation der Kohlenwasserstoffe im Eluat gelang durch UV-Absorptionsmessungen und Vergleich mit Lösungen reiner Komponenten. Es wurden gefunden: Pyren, Fluoranthen, 1,2-Benzanthracen, Chrysene und 1,2-Benzpyren. (Abstr. 128th Meeting Amer. chem. Soc. 1955, 26R, 63). —Gä. (Rd 695)

Über die Abtrennung kleiner Phosphorsäure-Mengen von Eisen und Vanadin berichten W. Fischer, R. Paul und H. J. Abendroth. Phosphorsäure wird bei einmaliger Extraktion zu über 99,5% mit Äthylacetat aus wässrigen sauren Lösungen, die einen Überschuß von Molybdat und etwa 0,14–1,5 val/l freie HCl bzw. 0,54–0,94 val/l freie H₂SO₄ enthalten, extrahiert, wenn gleiche Volumina an wässriger und organischer Phase vorliegen. Bei Zusatz größerer Mengen an NaCl zu der wässrigen Phosphat-Molybdat-Lösung wird die Phosphorsäure schon bei noch geringerer H-Ionen-Konzentration zu über 99,5% vom Äthylacetat aufgenommen. In der organischen Phase liegt die Phosphorsäure nach dem Verteilen als Dodekamolybdato-phosphorsäure oder deren saures Salz, z. B. Na-Salz, vor. Bei Anwesenheit von Vanadin in der Phosphorsäure-haltigen Probelösung ist es erforderlich, dieses zu V(IV) zu reduzieren und bei einem Säureüberschuß von 1,2 bis 1,5 n zu arbeiten, da die Extraktion der Phosphorsäure nur sehr unvollständig verläuft, wenn V(V) vorhanden ist und schwächer saure Lösungen der Molybdatophosphorsäure durch V(IV)

zu Molybdänblau reduziert werden. Die Abtrennung der Phosphorsäure von Fe(III) ist unter den gleichen Bedingungen wie vom V(IV) möglich. Fe(II) würde unter diesen Bedingungen zu Molybdänblau reduzieren. Die Abtrennung kleiner Phosphorsäure-Mengen von viel Fe(III) mit Hilfe von Kationenaustauschern (Lewatit KS 22) gelingt nicht. Bei Verwendung von Lösungen, die Fe(II) und V(IV) enthalten, wie man sie z. B. nach Behandeln mit SO₂ erhält, lassen sich jedoch auch kleine Phosphorsäure-Mengen von den genannten Metallen vollständig abtrennen. (Analyt. Chim. Acta 13, 38 [1955]). —Bd. (Rd 697)

Wasserlösliche Filter aus Na-Alginat-Watte wurden von M. Richards in die Methodik der Keimbestimmung von Luft eingeführt. Gegenüber den bisherigen Verfahren, die Keime mittels Durchsaugen der zu untersuchenden Luft auf gewöhnlicher Watte oder Membranfiltern aufzufangen, ist die Verwendung von löslichen Filtern ein wesentlicher Fortschritt. Gewöhnliche Watte hat z. B. den Nachteil, daß die an ihr haftenden Keime nicht in aliquoten Teilen auf verschiedene Nährböden (zur Differenzierung, Koloniezählung usw.) übertragen werden können. Bei Membranfiltern ist dies zwar möglich, aber ihre Handhabung ist weit umständlicher. Außerdem besteht in beiden Fällen die Gefahr, daß sich bestimmte Mikroorganismen, besonders aber sehr kleine Keimmenge nicht quantitativ vom Filter abtrennen. Bei Na-Alginat-Watte entfallen alle diese Schwierigkeiten; sie wird nach dem Luftdurchsaugen direkt in die Nährösung gebracht, wobei sie sich restlos auflöst und alle Keime quantitativ in die Flüssigkeit übergehen. Die letztere kann dann ohne weiteres in aliquote Teile aufgeteilt werden. Schwer oder nicht züchtbare Sporen lassen sich durch Abzentrifugieren im Sediment nachweisen und auszählen. —Na-Alginat-Watte kann aus unlöslichem Ca-Alginat-Garn (Courtaulds Ltd. Use-Development Organization, Manchester/England) hergestellt werden, und zwar (nach Zerschneiden desselben und Quellenlassen in Wasser) durch Entfernen des Ca mit Säure, Neutralisieren mit NaOH, gründliches Waschen mit Alkohol vor und nach der NaOH-Behandlung und schließlich Trocknen bei Zimmertemperatur. Das so gewonnene Material darf, ohne Schaden zu leiden — ein weiterer Vorteil gegenüber den bisher benutzten Filtern — trocken bei 125 °C sterilisiert werden. (Nature [London] 176, 559 [1955]). —Mö. (Rd 668)

Die Herstellung widerstandsfähiger Kationenaustauschmembranen auf Styrolbasis beschreiben W. F. Graydon und R. J. Stewart. Während die Sulfonierung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (Verfahren zur Herstellung körniger Austauscher) nur zu sehr zerbrechlichen Produkten führt, gelang es ihnen, durch Copolymerisation von p-Styrolsulfonsäure-propylester, Styrol und Divinylbenzol bei 110 °C und Verseifung des Esters durch Kochen in 5 proz. NaOH brauchbare Membranen zu erhalten. Die Festionenkonzentration beträgt je nach Zusammensetzung 1,13 bis 2,94 mÄq/g. (J. physic. Chem. 59, 86 [1955]). —He. (Rd 698)

Perfluorcarbonsäure als Trennungscagens für Kationen schlagen G. F. Mills und H. B. Whetzel vor. Aus wässriger Lösung werden in Gegenwart von Perfluorbuttersäure dreiwertige Kationen, z. B. Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺ bei Extraktion mit Äther in der ätherischen Phase gelöst. Perfluoroctansäure überführt zweiwertige Kationen in die ätherische Schicht. Einwertige Kationen bleiben in der wässrigen Phase. Die besten Extraktionseffekte werden erreicht, wenn der pH-Wert der wässrigen Lösung etwas kleiner ist als der pH-Wert, bei welchem die entspr. Metallhydroxyde ausfallen. Die Kationen liegen als basische Salze der Perfluorcarbonsäuren im Äther vor. (J. Amer. chem. Soc. 77, 4690 [1955]). —Vi. (Rd 702)