

GDCh-Vortragstagung Hamburg

Vom 20-22. September 1956

H. HOCK, Clausthal: *Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und die Cumol-Phenol-Synthese¹⁾*.

In einem zusammenfassenden Vortrag wurde ein Überblick über das Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoff-Typen bei der Autoxydation gegeben und dabei der jeweilige Mechanismus, auch bei der katalytischen Beschleunigung, erörtert. Von den Reaktionen der Peroxyde ist besonders, auch technisch, wichtig die seinerzeit aufgefundene Säurespaltung der Hydroperoxyde.

Neuerdings wurden durch Autoxydation von n-Octen-(1) und n-Decen-(1) die einschlägigen Hydroperoxyde erhalten. Ferner wurde die Autoxydation metallierter Kohlenwasserstoffe untersucht, die sich besonders zur Darstellung sonst nicht oder nur schwer zugänglicher Hydroperoxyde eignet, wie z. B. Indenylhydroperoxyd, das auf diesem Wege in guten Ausbeuten erstmalig erhalten wurde und sich seinerseits leicht in Indenon überführen läßt. Allgemein müssen diese Reaktionen bei tiefen Temperaturen (etwa -70°C) und einem Überschuß an Sauerstoff vorgenommen werden, da sonst die Bildung der Alkohole in den Vordergrund tritt. Hingegen wurden bei der Reaktion der Alkali-Addukte, beispielsweise von Naphthalin, Anthracen und 9,10-Dimethylanthracen, mit molekularem Sauerstoff, auch bei -70°C , unter Bildung von Wasserstoffperoxyd die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe zurückgehalten.

Abschließend wurde auf die technische Cumol-Phenol-Synthese eingegangen und diese an Hand von Bildern von Anlagen in Kanada, USA und Frankreich erläutert.

G. SCHRADER, Wuppertal-Elberfeld: *Die insektiziden Phosphorsäureester¹⁾*.

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Aufgaben und Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie¹⁾*.

Die Strahlenchemie umfaßt die chemischen Wirkungen optischer (Photochemie) und ionisierender (Radiations-chemie) Strahlen, grenzt an die Chemie elektrischer Entladungen (z. B. Ozonisator, Glimmentladung, Massenspektrometer) und berührt sich in der Chemie extranuklearer Anregungszustände auch mit der Chemie der Flammen.

Zuerst schien es, daß gerade die Ionisierung, d. h. die Erzeugung von Ionen und deren weitere Reaktionen das wesentliche Prinzip radiations-chemischer Wirkungen in lebendem wie unbelebtem Material seien, und daß sich hierin die strahlen-chemischen Wirkungen ionisierender und optischer Strahlen prinzipiell unterscheiden. Nach der neueren Entwicklung besteht jedoch eine große Ähnlichkeit zwischen radiations-chemischen und photo-chemischen Prozessen. In beiden Fällen spielt „Elektronen-Anregung“ (und oft folgende Bildung von Atomen und Radikalen) eine wesentliche Rolle und die radiations-chemisch angeregten Molekeln unterscheiden sich nicht von den angeregten Molekeln der Photochemie. Vergleichende radiations-chemische und photochemische Untersuchungen sind daher von großem Wert für ein tieferes Verständnis der mannigfaltigen Einzelheiten.

Radiations-chemische und photochemische Prozesse zeigen gemeinsam die typischen Merkmale homolytischer Reaktionen, bei denen Zwischenprodukte mit besonderer Affinität gegenüber O_2 , NO, SO_2 , Diphenyl-pikryl-hydrazyl, Jod, Acrylnitril und anderen Radikalfängern auftreten und zur Induktion von Radikalkettenreaktionen in Polymerisations-, Chlorierungs-, Sulfochlorierungs- oder Carbochlorierungsprozessen usw. geeignet sind. Besondere Möglichkeiten bietet die strahlenchemische Synthese bei tiefen Temperaturen, durch die bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähige Stoffe, wie Cyclopentadien-endoperoxyd oder Triphenylphosphin-peroxyd usw. zugänglich werden. Anthracen, 20-Methylcholanthren, 3,4-Benzpyren, 1,3-Diphenyl-isobenzofuran gehen durch Anregung mit optischen wie mit ionisierenden Strahlen in O_2 -affine biradikalische Anregungsprodukte über und können als Sensibilisatoren O_2 auf geeignete Acceptoren übertragen. Durch solche O_2 -Übertragung mittels phytotoxischer oder can-

cero gener Sensibilisatoren wurde das hochgradig cancerogene Fiesersche Cholestenon-hydroperoxyd sowie das lange gesuchte Cholesterin-hydroperoxyd synthetisiert.

Radiations-chemische Wirkungen in wäßrigen Systemen gehen nach J. Weiss häufig auf die Bildung von OH-Radikalen zurück. In der durch Uranylsulfat sensibilisierten Photolyse von H_2O_2 wurde eine bequeme Quelle für OH-Radikale gefunden, bei deren Einwirkung z. B. auf Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Hexachloräthan gefaßt wurde.

Für Untersuchungen mit präparativen Methoden sind leistungsstarke Strahlenquellen erforderlich und heute verfügbar. Präparative Möglichkeiten ergeben sich auch durch die Verwendung von Elektronenstrahlen unter 1 MeV, z. B. zur Härtung von Polyäthylen, zum Sterilisieren von Verpackungen usw. Versuche werden mit dem neuen Heraeus-Elektronengenerator demonstriert. Dieses Gerät kann Elektronen von ca. 150 MeV mittels Druckstufenstrecken direkt in die Luft produzieren mit der außerordentlichen Leistung von 3 KW (entsprechend etwa 500 MeV Curie!). Es gelingt mit diesem Strahler, die Bildung freier Radikale in Kunststoff-Folien bereits nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 0,1 sec einem großen Auditorium sichtbar zu machen, z. B. durch die Bildung von Diphenylstickstoff oder von Wursters Blau aus den entsprechenden Basen durch die Reaktionen mit strahlenchemisch erzeugten Cl-Atomen aus CCl_4 . Gezeigt wurden ferner die Bildung von Farbzentren in KCl (Blaufärbung) sowie in Kunststoff-Folien möglicherweise dosimetrisch brauchbare Farbreaktionen mit p-Dimethylamino-azobenzol sowie mit p,p'-Bisdimethylamino-azobenzol.

H. SCHNELL, Krefeld-Uerdingen: *Polycarbonate, eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Kunststoffe²⁾*.

GDCh-Fachgruppe Kernchemie

W. SEELMANN-EGGEBERT, Mainz: *Herstellung und Identifizierung neuer kurzlebiger Radionuklide³⁾*.

E. W. BECKER, Marburg-L.: *Technische Isotopentrennung¹⁾*.

H. GÖTTE, Mainz: *Versuche für Temperatur- und Feuchtigkeitsbestimmung mit der Emaniermethode¹⁾*.

Emanierende Metalloxyde und andere temperaturbeständige Verbindungen zeigen, wenn sie getempert sind, eine reproduzierbare Abhängigkeit des Emaniervermögens von der Temperatur. Dieser Effekt läßt sich zur Temperaturbestimmung benutzen. Dazu wird die aus dem emanierenden Präparat austretende Emanation mittels eines konstanten Gasstromes einer Ionisationskammer zugeführt, so daß der dem Emaniervermögen entsprechende Ionisationsstrom an einem Meßinstrument und einem Schreiber registriert werden kann.

Versuche mit emanierendem Eisenoxyd haben gezeigt, daß es möglich ist, Temperaturen zwischen 1000 und 1200 $^{\circ}\text{C}$ bis auf 1 bis 2 $^{\circ}\text{C}$ genau abzulesen. Durch Auswahl geeigneter Substanzen läßt sich der Temperaturbereich der Messung variieren, da das Emaniervermögen einer Verbindung erst oberhalb der Temperatur ihres halben absoluten Schmelzpunktes anzusteigen beginnt.

Eine Besonderheit dieser Temperaturmeßmethode ist darin zu sehen, daß sich die Anzeige der nach einer Temperaturänderung einstellenden neuen Temperatur nicht von der Seite des alten Zustandes her nähert. Das die Temperatur anzeigende Emaniervermögen springt bei Temperaturerhöhungen vielmehr über das der neuen Temperatur entsprechende Emaniervermögen hinaus und klingt dann auf den der neuen Temperatur entsprechenden Wert ab. Umgekehrt wird das Emaniervermögen bei Temperaturverringern zunächst unter den der herabgesetzten Temperatur entsprechenden Betrag gesenkt und steigt dann erst wieder auf den zu dieser Temperatur gehörigen Endwert an. Damit werden die durch den Wärmeübergang und die Wärmeleitung verursachten Verzögerungen teilweise kompensiert.

[VB 845]

²⁾ Vgl. den Aufsatz dieser Ztschr. 68, 633 [1956].

³⁾ Vgl. Z. Naturforsch. 10a, Heft 1 [1955]; 9a, Heft 9 [1954]; 10a, Heft 9/10 [1955].

¹⁾ Erscheint demnächst als ausführlicher Aufsatz in dieser Ztschr.