

Dimensionen herab „homogen“ eingebaut werden. In den Zonen, die bei der Abkühlung entmischen, ließ sich optisch die durch die Gitterbeziehungen geforderte Orientierung der Na-diuranat-Teilchen bestätigen.

J. ZEMANN, Göttingen: Bestimmung der Kristallstruktur von Langbeinit nach der Methode des isomorphen Ersatzes.

Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ist ein Vertreter der kubischen Langbeinit-Struktur, von der bis jetzt 16 Glieder bekannt sind. Die Patterson-Projektion längs einer Würfekante gibt bei der Größe der Zelle und dem Fehlen stark streuernder Atome keine Anhaltspunkte für die Struktur. $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$ gestattet dagegen die Festlegung der Tl-, Mn- und S-Lagen. Mit den entsprechenden K-, Mg- und S-Lagen wurden die Vorzeichen der Intensitäten bestimmt, eine Fourier-Projektion berechnet und schrittweise verfeinert. Die Übereinstimmung der beobachteten und der aus der Struktur berechneten Intensitäten der Röntgenreflexe ist recht gut.

Die SO_4 -Tetraeder sind innerhalb der Fehlergrenzen unverzerrt. Mg ist von Sauerstoff in Gestalt verzerrter Oktäeder umgeben.

C. HERMANN, Marburg: Neuere Ergebnisse bei Harnstoff- und Thioharnstoff-Einschlußverbindungen.

Hermann und Lenné fanden bei Einschlußverbindungen eigenständige rhombische Überstrukturen, die jetzt von Otto an Harnstoff-Dibromhexan und -Dichlorhexan-Einschlußverbindungen verfolgt wurden. Einkristallnadeln waren z. T. hexagonal, z. T. rhombisch. Die Umwandlung hexagonal → rhombisch erfolgte innerhalb einer Woche, in der Zwischenzeit existierten beide Strukturen nebeneinander. An Laue-Aufnahmen wurde der Übergang verfolgt. Zur Erklärung wird eine Aufteilung der bei der hexagonalen Struktur gleichwertigen Schraubenachsen in Rechts- und Linksschraubenachsen angenommen, die nach bestimmten Gesetzen erfolgen muß.

W. HOPPE, München: Molekülstruktur und thermische Ordnung in Kristallen (mit Beispielen).

Die diffuse Temperaturstreuung läßt sich als Hilfsverfahren bei der Strukturbestimmung auswerten. Die Wärmebewegung der Teilchen bewirkt eine Abnahme der Röntgenintensitäten der Kristallreflexe und das Auftreten eines diffusen Streuuntergrundes. Durch Auswertung der diffusen Streuung in der Nähe der reziproken Gitterpunkte lassen sich z.B. die Elastizitätskonstanten eines Stoffes experimentell bestimmen. Der durch die Temperaturstreuung hervorgerufene Untergrund enthält jedoch auch Aussagen über die Streuverteilung von starren Atomgruppen oder Molekülen, wenn das Kristallgitter aus solchen zusammengesetzt ist. Die Schwierigkeit besteht darin, den strukturellen Teil des diffusen Streuuntergrundes von dem elastischen Anteil zu trennen und zur Analyse der Molekülstruktur zu benutzen. Am Beispiel des Anthrachinons wurde das Verfahren erläutert.

H. RAETHER, Hamburg: Nachweis von Gitterbaufehlern im Interferenzbild.

Es wurde diskutiert, welche Informationen ein Interferenzbild über den nicht idealen Aufbau eines Kristallgitters liefert. Besteht zwischen den Fehlern keine Korrelation, sind sie also völlig unabhängig voneinander, so liefern sie lediglich einen Beitrag zum kontinuierlichen Untergrund. Eine Nahordnung bedeutet eine Korre-

lation nur für endliche Abstände, eine Fernordnung eine Korrelation auch bei beliebig großem Abstand. Die Korrelation der Fehler kann man dem Untergrund entnehmen.

Beispiele: Die Wärmebewegung bringt eine Lagenehrlordnung der Teilchen, die nicht durch Artenfehlordnung gestört wird. Würde jedes Teilchen unabhängig von den anderen schwingen, so müßten die Reflexe mit dem Temperaturfaktor versehen werden, sie würden also geschwächt, der Rest der Streustrahlung geht in den kontinuierlichen Untergrund. Da benachbarte Teilchen aber miteinander gekoppelt sind, enthält der Untergrund periodische Anteile, jedes Laue-Maximum ist von Nebenmaxima umgeben. Aus dem Untergrund lassen sich daher die Elastizitätskonstanten der Kristalle berechnen, da die Wärmebewegung den Kristall in elastischen Wellen durchsetzt. — Eine Schichtenfehlordnung gestattet die Bestimmung des Fehlordinungsgrades und der Fehlordnungsart aus der Verschmierung der Röntgenreflexe längs gewissen Gitterstäben, wie sie am Beispiel der Kohle, des hexagonalen Kobalts und allgemeiner bei den kubisch-hexagonalen dichtesten Kugelpackungen vorgenommen wurde. Eine Verzwilligung von kubischen Kristallen nach [111] fällt ebenfalls hierunter.

Einbau von Fremdatomen bewirkt nach Huang und Tucker theoretisch folgende Veränderungen in den Röntgenreflexen: 1. Die Laue-Maxima werden etwas verschoben, da das Gitter sich etwas dehnt; 2. Die Laue-Maxima werden nicht verbreitert; 3. Die Intensität wird reduziert ähnlich wie bei der Wärmebebung; 4. Um die Laue-Maxima herum tritt ein allgemeiner Untergrund auf.

Experimentell wurden Zwischengitterplätze und Fehlstellen durch Bestrahlung eines Diamant-Gitters erzeugt und die Theorie bestätigt.

Die Streuung durch die Baufehler ist immer ein kleiner Effekt neben der normalen Beugung. Verwendung besonders langwelliger Neutronenstrahlung vermeidet das Auftreten von Laue-Reflexen und ermöglicht ungeörte Beobachtung der Baufehlerstreuung.

K. HAUFFE, Frankfurt: Fehlordinungserscheinungen im Inneren und an der Oberfläche von Ionen- und Valenzkristallen.

Alle Ionen- oder Valenzkristalle sind mehr oder weniger fehlgeordnet. Die Berücksichtigung dieser Fehlordnung ist nach der homogenen Theorie möglich, die gleiche Fehlordnung in der ganzen Phase annimmt. Diese Voraussetzung ist besonders bei hohen Temperaturen oft erfüllt; die Fehlordnung steht im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre. Die verschiedenen Fehlordinngstypen (Frenkel-, Anti-Frenkel-, Schottky- und Anti-Schottky-Typ) wurden skizziert und an Beispielen erläutert. Die Typen lassen sich durch elektrolytische Überführung nachweisen. Auf die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Defektelektronen bzw. freien Elektronen und Ionenfehlordnungsstellen im Kristall wird besonders hingewiesen (z. B. p-Typ, n-Typ und i-Typ der Leitfähigkeit).

Wegen der technischen Bedeutung der Fehlordinngerscheinungen in der Nähe der Oberfläche und an der Korngrenze des Kristalls muß auch der elektronische Einfluß einer Nachbarphase auf die Fehlordnung im Kristall betrachtet werden. So wird etwa bei tiefer Temperatur O_2 an der Oberfläche adsorbiert, wodurch in der Grenzschicht eine Raumladung entsteht. Die Elektronendiffusion und die Diffusion von Ionen im Gitter ist auch in diesen Fällen wichtig, da auf diesem Wege ein Ausgleich der Randschichtstörungen möglich ist.

[VB 941]

Chemiedozenten-Tagung Rostock

23.–25. Mai 1957

Aus den Vorträgen:

G. RIENÄCKER und H. H. PLAGEMANN, Berlin und Rostock: Der katalytische N_2O -Zerfall an Nickel-Aluminium-Oxydgemischen; – ein Beitrag zur Frage der „aktiven Zwischenzustände“ bei Festkörperreaktionen.

Es wurde der katalytische Zerfall des Distickstoffoxyds an Nickeloxyd, Aluminiumoxyd und ihren Mischungen untersucht. Die Mischoxyde wurden durch Vermengen der Reinoxyde (1:1) und Temperi bei verschiedenen Temperaturen (bis 1400 °C) hergestellt. Dabei tritt ab rund 1100 °C die Bildung des Spinells $NiAl_2O_4$ ein.

Röntgenographische Untersuchungen, Präzisionsbestimmungen der Oberflächengröße und der Verlauf der katalytischen Eigenschaften ergeben keine Anhaltspunkte für das Auftreten sog. „aktiver Zwischenzustände“ bei dieser Festkörperreaktion.

Aus den katalytischen Eigenschaften der Oxydgemische kann geschlossen werden, daß schon bei tieferen Vorerhitzungstemperaturen als 1100 °C die Elektronenfehlordnung des Halbleiteroxyds NiO durch Einbau von Aluminiumoxyd verändert wird.

J. BEHREND und A. ERNST, Halle: Substituierte aromatische Disulfimide als Urtitersubstanzen (vorgetr. von J. Behrend).

Aromatische Disulfimide des Typs $R-SO_2-NH-SO_2-R$ sind starke Säuren, kristallisieren gut und lassen sich verhältnismäßig leicht analysenrein darstellen. Ausgehend vom Diphenyl-disulfimid wurden durch Substitutionen Prototypen von substituierten diaromatischen Disulfimiden hergestellt und auf Löslichkeit, Säurestärke und Beständigkeit geprüft. NO_2 - und OH -substituierte Disulfimide eignen sich gut als Urtitersubstanzen. Sie lassen sich als starke Säuren gut titrieren. Kristallisiert wie auch in wässriger Lösung sind sie völlig beständig und erleiden auch bei langer Aufbewahrung keine Veränderungen. Die gebräuchlichen Indikatoren können auch hier verwendet werden.

T. PYL, Greifswald: Über die Bildung substituierter 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraene¹⁾.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 374 [1956].

J. MASSONNE, Leipzig: Eine schnelle Ionenaustausch trennung größerer Mengen Ceriterden mit Ammoniumnitritolitriacetat als Elutionsmittel.

N-Polycessigsäuren wurden bereits mehrfach erfolgreich als Elutionsmittel zur Trennung der Seltenen Erden verwendet. Die Schwerlöslichkeit dieser Säuren gestattet meist nicht die Elution durch eine nachgeschaltete Trennsäule in der H⁺-Form. Nitrilotriessigsäure wurde daher bisher nur in Verbindung mit einer nachgeschalteten Säule in der NH₄⁺-Form als Elutionsmittel verwendet. Um ausreichende Trennerfolge zu erreichen, mußte das Verhältnis: Länge der Austauschersäule in der SE-Form zur Länge der Austauschersäule in der NH₄⁺-Form, mindestens 1:10 betragen. Es wurde festgestellt, daß eine nachfolgende Säule in der Zn²⁺-Form ausgezeichnete Trennerfolge bei einem Säulenverhältnis von nur 1:1 bis 1:1,5 ergibt. Auch ist es möglich, mit höheren Elutionsmittelkonzentrationen und hohen pH-Werten zu eluieren. Wenn dafür gesorgt wird, daß die Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels in den Säulen nicht unter einen gewissen Betrag sinkt, tritt in den Säulen keine Niederschlagsbildung auf. Nach diesem Verfahren können in 2–4 Tagen größere Mengen an Seltenen Erden mit einer Reinheit von mehr als 99,5 % aus Ceriterden-Gemischen gewonnen werden.

G. RIE NÄCKER und J. VÖLTER, Berlin: Katalyse an Cu-Einkristallen.

Es wurde die katalytische Spezifität verschiedener Flächen eines Einkristalls untersucht. Nach einem modifizierten Brigman-Verfahren wurde ein großer Cu-Einkristallstab hergestellt und entsprechend der Orientierung vorsichtig in dünne Scheiben zersägt, von denen der eine Teil eine Kubus-, der andere eine Oktaederoberfläche zeigte. An beiden Flächen wurde als katalytische Testreaktion der Zerfall von Ameisensäure sowie von Hydrazin untersucht. Bei der Ameisensäure zeigte die Oktaederfläche eine etwa 3 mal größere Aktivität als die Kubusfläche. Beim Hydrazin-Zerfall wurden keine wesentlichen Unterschiede gefunden.

H.-A. LEHMANN und E. MAIER, Halle: Über zwei Isomere der Zusammensetzung (CN)₂·2 SO₃.

Aus dem Reaktionsprodukt der Einwirkung von flüssigem Schwefeltrioxyd auf Kaliumcyanid lassen sich zwei Substanzen der Zusammensetzung (CN)₂·2 SO₃ isolieren, die sich in ihren chemischen Eigenschaften erheblich unterscheiden. Die eine besitzt einen Schmelzpunkt von +26,3 ° und hydrolysiert zu Amidoschwefelsäure und Oxalsäure, während die andere einen Schmelzpunkt von 180 °C aufweist. Die Hydrolyselösung enthält den gesamten Schwefel als Sulfat und verbraucht pro Mol (CN)₂·2 SO₃ zwei Mol Ag-Ionen.

W. TREIBS und G. ZIMMERMANN, Leipzig: Über die Chlorierung von aliphatischen Dinitrilen.

Sowohl durch Druckchlorierung im Einschlußrohr wie durch drucklose Chlorierung wurden ω,ω'-Alkan-dicarbonsäure-dinitril bis zur Tetrachlor-Stufe chloriert. Die nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen waren identisch. Durch saure Verseifung konnten die entspr. Dicarbonsäuren, sowie durch verseifende Veresterung die Dimethylester erhalten werden. Die Verseifungsgeschwindigkeit (in Salzsäure) ist sehr klein und mit einer unerwünschten Isomerisierung nach einem S_N1-Mechanismus verbunden.

Neben physikalischen Untersuchungen (Leitfähigkeitsmessungen, Polarographie, IR-Spektren) wurde auch ein chemischer Beweis für die Geminal-Substitution der Chlor-Atome in α,α'-Stellung geführt: Durch Abbau des Silbersalzes der Tetrachlor-adipinsäure mittels Brom in CCl₄ zum ω,ω'-Dibrom-tetrachlorbutan konnte nach alkalischer Verseifung Bernsteinsäure isoliert werden.

Der Mechanismus der Nitrilechlorierung (eine intramolekulare Autokatalyse) wird diskutiert.

A. RIECHE und ERNST SCHMITZ, Berlin-Adlershof: Peroxydische Acetale und Orthoester.

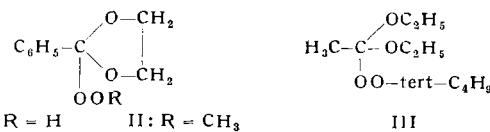
Äther mit funktionellen Gruppen in α-Stellung lassen sich mit Wasserstoffperoxyd oder Alkyl-hydroperoxyden umsetzen, was an Hand der Herstellung von Isochroman-hydroperoxyd und von Isochromanyl-alkylperoxyden gezeigt wird²⁾.

Durch Autoxydation von Acetalen bilden sich Acetal-hydroperoxyde, die sich in guter Ausbeute isolieren lassen, wenn von einem ringförmigen Acetal ausgegangen wird (z. B. das Hydroperoxyd des Benzaldehyd-glykolacetals (I)).

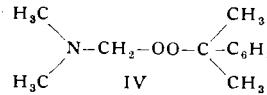
I läßt sich zum Per-orthoester II methylieren. Eine allgemein anwendbare Synthese von Per-orthoestern besteht in der Um-

²⁾ A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber., im Druck.

setzung von Orthoestern mit Alkyl-hydroperoxyden. Z. B. wird III in 70 proz. Ausbeute erhalten.



Peroxydische O,N-Acetale entstehen nach Art einer Mannich-Reaktion aus sek. Aminen, Formaldehyd und Alkyl-hydroperoxyden, z. B. IV:



A. RIECHE und E. NAUMANN, Jena: Zusammenhänge zwischen der Struktur von Sulfochloriden und ihrem Verhalten bei der Pyrolyse.

Die thermische Spaltung von Sulfochloriden hat theoretisches präparatives³⁾ sowie analytisches⁴⁾ Interesse.

Es wurde die Abspaltung flüchtiger Produkte, vornehmlich SO₂ und HCl beim Erhitzen von Methan-, Äthan-, n-Propan(1)-, n-Oktadekan(1)-, Benzol-, p-Toluol-, p-Chlorbenzol-, den drei Nitrobenzol-, Benzyl-, p-Nitrobenzyl-, o-Nitrobenzyl-, p-Chlorbenzyl-, β-Phenyläthan- und γ-Phenylpropan-sulfochlorid untersucht. Ein über P₂O₅ getrockneter CO₂-Strom diente als Trägergas. SO₂ und HCl wurden in H₂O₂-haltigem Wasser absorbiert und laufend acidimetrisch mit n/10 KHCO₃ titriert. Durch zusätzliche Chlorid-Bestimmung konnten für die SO₂- bzw. HCl-Entwicklung getrennte kinetische Kurven aufgestellt werden, deren Auswertung in Verbindung mit gelegentlicher präparativer Aufarbeitung Aufschluß über kompetitive bzw. konsekutive Zusammenhänge sowie über katalytische Wirkungen harzartiger, mit der HCl-Entwicklung in Zusammenhang stehender Produkte auf die Gesamtspaltung ergaben. Für die als spontan angesehene Spaltung zu Alkylchlorid und SO₂ wurden Geschwindigkeitskonstanten – bei auto-katalytischen Versuchen aus der Differentialgleichung – bestimmt, aus deren Temperaturabhängigkeit auf die Aktivierungsenergien dieser spontanen Spaltung geschlossen wurde. Die Vorgänge, welche zu HCl- und dazu korrespondierender Harz-Bildung führen, sind komplex; definierte Zwischenprodukte konnten nicht erhalten werden. Zusätze verschiedener Stoffe galten einerseits der Frage nach dem Spaltmechanismus, andererseits zugleich derjenigen nach katalytischer Förderung der Alkylchlorid- und SO₂-Bildung. Eine in Anlehnung an Verhältnisse bei Friedel-Crafts-Reaktionen formulierte, durch starke Lewisäuren wie FeCl₃ und AlCl₃ hervorgerufene Polarisierung der S–Cl-Bindung scheint für die spontane Spaltung nicht günstig zu sein, da solche Zusätze im allgem. zu verstärkter Harz- und HCl-Bildung führen. Dagegen zeigte CaCl₂, vor allem CaCl₂·6 H₂O bei Alkyl- und ω-Arylalkyl-sulfochloriden gute Ergebnisse.

Ordnet man die Konstanten der spontanen Pyrolyse und die der von Hedlund⁵⁾ für die spontane Hydrolyse von Sulfochloriden in n/100 HCl gefundenen nach ihrer Größe, so ergeben sich einander invers gleiche Reihen. Dieser Zusammenhang wird so gedeutet, daß die Natur der S–O-Bindungen in Sulfochloriden im Gegensatz zu derjenigen der anderen, vom Schwefel ausgehenden Bindungen relativ wenig vom organischen Rest her beeinflußt wird.

F. RUNGE und R. AUST, Schkopau: Untersuchungen über die kationische Polymerisation konjugierter Diolefine.

Die kationisch angeregte Polymerisation von konjugierten Diolefinen ist bisher relativ wenig bearbeitet worden. Unter Anwendung des Katalysatorsystems AlCl₃·HCl-Äther gelingt es, z. B. Butadien kurz unterhalb seines Siedepunktes und drucklos mit guten Umsätzen in ein außerordentlich niedermolekulares Polymerisat zu überführen. Das Aluminiumchlorid kann durch andere Friedel-Crafts-Katalysatoren ersetzt werden. Man kann offenkettige Äther verschiedener Kettenlänge verwenden. Die Reaktionsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht sind u. a. abhängig vom molaren Verhältnis AlCl₃:Äther. Der Polymerisationsgrad liegt im Bereich von 3 bis 15 Monomer-Einheiten. Wie durch die IR-Spektren nachgewiesen werden konnte, haben die Polymerisate im Prinzip den gleichen strukturellen Aufbau wie die hochmolekularen Polybutadiene. Sie enthalten immer soviel gebundenes Chlor, daß auf jede Polymerenmolekel ein Chlor-Atom entfällt, welches weitgehend dem als Cokatalysator wirkenden Chlorwasserstoff ent-

³⁾ „Desulfurierung“ nach Herold und Asinger.

⁴⁾ Houben-Weyl, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953, Bd. 2, S. 603.

⁵⁾ Dissertation, Uppsala 1942.

stammt. Für den Kettenstart wird eine Protonenübertragung über das Äther-Oniumkation angenommen, während die Abbruchreaktion durch den Einbau eines Halogenatoms geschehen muß.

F. RUNGE und H. MIEDLICH, Schkopau: Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der zur Pimelinsäure führenden Alkalispaltung der Tetrahydrobenzoësäure.

Tetrahydrobenzoësäure, deren Nitril durch Diensynthese aus Butadien und Acrylnitril leicht zugänglich ist, gibt mit 70- bis 80 proz. wässriger Kalilauge im Druckgefäß bei ca. 300 °C Pimelinsäure zu etwa 80 % der theoretischen Ausbeute. Als Nebenprodukte werden jetzt ω -Phenyl-n-heptylsäure-m-carbonsäure und m-Cyclohexyl-benzoësäure gefunden. Es gelang, deren Bildungsweise

aufzuklären und daraus Rückschlüsse auf die Hauptreaktion zu ziehen. Die Pimelinsäurebildung verläuft demnach nicht, wie von Werber, Jansen und Gresham angenommen, über Cyclohexanoncarbonsäure als Zwischenprodukt, sondern über Hexahydro-salicylsäure und Pimelinaldehydsäure. Der von Wichterle angenommene Reaktionsmechanismus über die Alkalispaltung α -ungesättigter Säuren wird dadurch experimentell bestätigt.

Die Bildung der beiden Nebenprodukte verläuft in Form einer Kondensation von intermedial entstehender Pimelinaldehydsäure bzw. Cyclohexanon mit Tetrahydro-benzoësäure. Das Cyclohexanon entsteht durch thermische Zersetzung bereits gebildeter Pimelinsäure, wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß des Gefäßmaterials.

[VB 936]

Glastechnische Tagung

Frankfurt/Main, 21.-23. Mai 1957

Die Tagung und die 25. Mitgliederversammlung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft waren mit der Einweihung des Hauses der Glastechnik in Frankfurt/Main verbunden.

Aus den Vorträgen¹⁾:

W. JAHN, Mainz: Die Einwirkung von radioaktiver Strahlung auf Glas.

Abhängig von Strahlenart (α -, β -, γ -, Neutronen-, Protonenstrahlen) und Einwirkungsdauer treten bei Phosphat-, bariumhaltigem Silicat-, Blei- und Kronglas Verfärbung, Sättigung, Entfärbung und dergl. auf. Eigene Versuche bezogen sich auf Gläser mit polyvalenten Ionen (Cer, Arsen, Antimon) oder mit Elementen, die leicht zum metallischen Zustand reduziert werden. Solche Gläser sprechen bereits auf geringe Strahlendosen an. Unter Berücksichtigung des Absorptionsverhaltens des Grundglases, dessen Bindungsfestigkeit für die Resistenz mitverantwortlich ist, eignen sich als Schutzgläser hoch-bleihaltiges oder Barytglas, für langsame Elektronenstrahlen bzw. Nentronenstrahlen Cadmium- bzw. Cer-Gläser.

H. E. SCHWIETE, CH. HUMMEL und G. ZIEGLER, Aachen: Thermochemische Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (vorgetr. von G. Ziegler).

Durch Lösungskalorimetrie wurden im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ die Oxydationswärmen der Natriumsilicate und der Natrium-silicat-Gläser abhängig von der SiO_2 -Konzentration und unter Berücksichtigung der Decarbonisierungswärme des Na_2CO_3 bestimmt. Die Schmelzgrundwerte der kristallinen Substanzen wurden als Lösungswärmendifferenz der glasigen und kristallinen Produkte ermittelt. Beim α -Natriumdisilicat konnte die Schmelzwärme zusätzlich mit der dynamischen Differenzkalorimetrie direkt bestimmt werden. Als Mittelwerte wurden entspr. Bowen und Morey 8.80 (Lösungskal.) gegenüber 8.45 (kcal/Mol) gefunden. Der Umwandlungsgrundwert $\beta \rightarrow \alpha$ -Natriumdisilicat ergab sich jetzt²⁾ zu + 1,42 kcal/Mol. Durch Subtraktion der anteiligen Schmelzwärmern von $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ und β -Quarz wurden die Mischungswärmen erhalten, die zwei von der Konzentration abhängige Maxima zeigen. Die Maxima liegen bei der Zusammensetzung des Na-Disilicates und des von russischer Seite angenommenen Tetrasilicates ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{ SiO}_2$), dessen Vorhandensein nicht nachgewiesen werden konnte, eine entspr. Vorordnung im Glas aber vielleicht nicht ausschließt. Nach den dynamisch-differenzkalorimetrischen Messungen werden die Transformationswärmen der Gläser als Umwandlungen zweiter Ordnung angesehen, doch dürfte für eine solche Feststellung diese Untersuchungsmethode allein nicht ausreichend sein.

M. COENEN und E. JENCKEL, Aachen: Schwingungsdämpfung und Volumen von Alkali-Boratgläsern (vorgetr. von E. Jenckel).

An binären Gläsern aus Borosäureanhydrid mit wechselnden Alkalimengen sowie Mischungen solcher Gläser waren Volumen und die Dämpfung von Torsionsschwingungen zwischen Zimmertemperatur und etwa 300 °C gemessen worden. Alle binären Gläser mit 13–33 % Alkali ließen außer der Einfriertemperatur T_E eine weitere ausgezeichnete Temperatur T_K als Knick auf der Volumenkurve und sehr überzeugend als Maximum auf der Kurve der Schwingungsdämpfung erkennen ($T_K < T_E$). Die Temperatur

T_K sank mit steigendem Alkaligehalt und lag bei etwa 30 % Alkali allgemein bei Zimmertemperatur, während T_E zunahm. Bei T_K zeigt auch die Enthalpie einen Knick bzw. die spez. Wärme c_p und die Aktivierungsenergie der Platzwechselvorgänge einen Sprung. Kaligläser und gemischte Alkali-gläser ließen außer der Einfriertemperatur zwei weitere ausgezeichnete Temperaturen erkennen. Das zweite Maximum der Dämpfungsschwingerung war hierbei abhängig von dem relativen Gehalt an verschiedenen Alkali-Ionen und bei einem Alkali-Verhältnis 50:50 am größten. Mit zunehmender Differenz der Feldstärken der Alkali-Ionen stieg dieses Maximum an. Das zweite Maximum wurde mit Platzwechselvorgängen in Zusammenhang gebracht und bei den reinen Kaligläsern darauf zurückgeführt, daß hier das Kalium in 8er und 12er Koordination vorliegt. Die ausgezeichneten Temperaturen T_K werden als eine zweite und dritte Einfriertemperatur angeschen, die unterhalb der eigentlichen Einfriertemperatur liegen.

W. SCHWIECKER, Augsburg: Komponenten- und Konstitutionsabhängigkeit der elastischen Glaseigenschaften.

Bei Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen Glaszusammensetzung und Glaseigenschaften wurden der Youngsche Elastizitätsmodul bzw. die Poissonsche Querkontraktionszahl herangezogen. Nach dem Hookeschen Gesetz ist die Dehnung dem Elastizitätsmodul umgekehrt proportional. Daraus wurde gefolgt, daß eine umso größere Beanspruchung des Netzwerkes vorliegt, je kleiner der Elastizitätsmodul ist, und daß die Zerreißfestigkeit in grober Näherung dem Elastizitätsmodul proportional ist. Dies wurde bestätigt gefunden an den von Winkelmann und Schott früher gemessenen Elastizitätsmodulen und Zerreißfestigkeiten von Gläsern gleicher Zusammensetzung. Aus der Größe der Querkontraktionszahl und ihrer Änderung mit der Glaszusammensetzung ließ sich zeigen, ob die elastische Deformation durch eine elastische Volumenänderung der Bausteine oder durch eine reversible Verschiebbarkeit der Bauelemente verursacht wird. Dabei bedeuten die Grenzwerte $\mu = 0$ Formänderung mit elastischer Volumenänderung, $\mu = 0,5$ Formänderung ohne Volumenänderung infolge Lageänderung der Bauelemente. Übereinstimmend mit berechneten und gemessenen Werten ergab sich, daß mit Zunahme der Trennstellen im Netzwerk die Querkontraktionszahl μ größer wird und bei Einbau leicht polarisierbarer Ionen sieh μ nur wenig ändert. Untersucht wurden Alkalisilikat-, Bleisilikat- und Borosilikat-Gläser.

R. BRÜCKNER, Würzburg: Diffusion von SO_3 in Glas.

Die Diffusionskoeffizienten von SO_3 und Na_2SO_4 in vakuumbeschmolzenem Tafelglas wurden zwischen 1200–1400 °C ermittelt. Auf Grund der experimentellen Anordnung wurde das Diffusionsproblem als linear, nicht stationär und einseitig unendlich ausgedehnt behandelt. Für Na_2SO_4 , das über die Glasschmelze geschichtet worden war, ergab sich ein Diffusionskoeffizient von $3 \cdot 10^{-3}$ cm^2/sec bei 1200 °C. Für die Diffusion von wahrscheinlich ebenfalls Na_2SO_4 aus einer über der Glasschmelze befindlichen „ SO_3 -Gasatmosphäre“ ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) wurde ein Diffusionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-4}$ cm^2/sec bei der gleichen Temperatur gefunden, der im Vergleich zum Selbstdiffusionskoeffizienten von Na^+ noch um eine Zehnerpotenz höher lag. Der Unterschied zwischen den beiden Diffusionsgeschwindigkeiten aus der flüssigen Na_2SO_4 -Phase und der SO_3 -Gasphase wurde qualitativ auf die Trennstellenverarmung der Oberflächenschicht bei der Diffusion aus der SO_3 -Gasphase zurückgeführt. Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial konnten die hohen Diffusionskoeffizienten noch nicht gedeutet werden.

¹⁾ Die Vorträge erscheinen in den Glastechnischen Berichten.

²⁾ –1,59 kcal/Mol bei C. Kröger u. W. Janetzko, Z. Anorg. allg. Chem. 284, 83–96 [1956].