

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  $\omega$ -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  $\alpha$ -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 Vorträgen<sup>1)</sup>:

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

Abhängig von Strahlenart ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, 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  $\text{SiO}_2$ -Konzentration und unter Berücksichtigung der Decarbonisierungswärme des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestimmt. Die Schmelzgrundwerte der kristallinen Substanzen wurden als Lösungswärmendifferenz der glasigen und kristallinen Produkte ermittelt. Beim  $\alpha$ -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 jetzt<sup>2)</sup> zu + 1,42 kcal/Mol. Durch Subtraktion der anteiligen Schmelzwärmern von  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  und  $\beta$ -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 Transformationswärmern 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  $\mu$  größer wird und bei Einbau leicht polarisierbarer Ionen sieh  $\mu$  nur wenig ändert. Untersucht wurden Alkalisilikat-, Bleisilikat- und Borosilikat-Gläser.

R. BRÜCKNER, Würzburg: Diffusion von  $\text{SO}_3$  in Glas.

Die Diffusionskoeffizienten von  $\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , das über die Glasschmelze geschichtet worden war, ergab sich ein Diffusionskoeffizient von  $3 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  bei 1200 °C. Für die Diffusion von wahrscheinlich ebenfalls  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus einer über der Glasschmelze befindlichen „ $\text{SO}_3$ -Gasatmosphäre“ ( $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ ) wurde ein Diffusionskoeffizient von  $5 \cdot 10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  bei der gleichen Temperatur gefunden, der im Vergleich zum Selbstdiffusionskoeffizienten von  $\text{Na}^+$  noch um eine Zehnerpotenz höher lag. Der Unterschied zwischen den beiden Diffusionsgeschwindigkeiten aus der flüssigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Phase und der  $\text{SO}_3$ -Gasphase wurde qualitativ auf die Trennstellenverarmung der Oberflächenschicht bei der Diffusion aus der  $\text{SO}_3$ -Gasphase zurückgeführt. Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial konnten die hohen Diffusionskoeffizienten noch nicht gedeutet werden.

<sup>1)</sup> Die Vorträge erscheinen in den Glastechnischen Berichten.

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

**H. SCHOLZE und L. MERKER**, Würzburg: Quantitative Wasserbestimmung im Glas durch Messung der Ultrarotabsorption. Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Wasser im Glas bei hohen Temperaturen (vorgetr. von H. Scholze).

Der Wassergehalt in Gläsern ist durch Absorptionsbanden bei 2,7 bis 3,7  $\mu$  zu erkennen; je nach Glazusammensetzung treten eine oder zwei Banden auf. Aus Untersuchungen an verschiedenen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde für die Bande bei 2,95  $\mu$  ein molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von etwa 80/mol und für diejenige bei 3,6  $\mu$  von etwa 125/mol (Konz. in mol/l) gefunden. Zwischen den beiden OH-Bindungszuständen besteht ein Gleichgewicht, so daß zur Wasserbestimmung nur eine Bande herangezogen werden kann und beispielsweise bei Fenstergläsern mit einem fiktiven Extinktionskoeffizienten von 42/mol gerechnet wurde. Bei einem einfachen Natron-Kalk-Glas ergab sich ein Diffusionskoeffizient von  $3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  bei 1400 °C. Mit einer vereinfachten Versuchsanordnung konnte zwischen 1000 und 1400 °C eine Aktivierungsgenergie der Diffusion von Wasser in diesem Glas von 27 kcal/mol ermittelt werden.

**R. JACOBI**, Wernberg/Opf.: Die Konservierung der alten Glasmalereien des Kölner Domes.

Schäden an Glasmalereien entstehen im wesentlichen durch atmosphärische Verwitterung, Verschmutzung und Bruch. Bei einer Konservierung ist man bestrebt, das lockere Schwarzlot zu sichern, die mechanische Festigkeit zu erhöhen, bei kleineren Bruchstücken das Anbringen vieler zusätzlicher Hilfsbleilinien zu vermeiden, den Schmutz zu entfernen, jedoch die Patina zu erhalten. Die bisherigen, manchmal sehr primitiven Konservierungsverfahren, wie Einsetzen neuer Farbglasstücke, oft sogar blanker, mit Ölfarbe bestrichener Gläser, auch das Aufbrennen einer Glashaut oder das Aufbringen einer dünnen, meist stark zu Verschmutzung neigenden Lackschicht, befriedigen in keiner Weise. Vom Vortr.

wurde in Anlehnung an die Sicherheitsglastechnik ein neues Verfahren entwickelt. Hierbei werden kleinere, ebene Bruchstücke mit oder ohne Zwischenschicht aus nicht angreifendem organischem Material zwischen zwei dünnen Glasschichten verbleibt. Bei unebenen, aufgerauhten Gläsern werden die Originale in einer Schamotte-Gipsform abgedrückt, die neuen dünnen Schutzglasschichten darin vergossen und anschließend die alten Bruchstücke, zwischen diesen liegend und dem Originalen in allen Unebenheiten angepaßt, verbleibt. Originale von Glasfenstern des Kölner Domes vor und nach der Konservierung sprachen eindeutig für die Güte und Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens, das in seiner Ausführung der Art und dem Umfang der Schäden angepaßt werden kann.

**W. HABEREY**, Bonn: Der Werkstoff Glas im Altertum.

Für die Vorgeschichte des Glases in der Kupfer-Zeit ist die Herstellung von Glasuren, in Ägypten das Überziehen von Gefäßen mit Glasuren kennzeichnend. Im 4. vorchristlichen Jahrtausend sind Quarzfritten nachweisbar. Die ältesten Glaserzeugnisse aus dem 3. Jahrtausend sind Glasperlen bzw. Edelstein-Imitationen. Über den Tonkern geformte, nicht durchsichtige, den Steingefäßen nachgeformte Glasgefäß stammen aus der Mitte des 2. Jahrtausends. Die Farbe hat Vorrang vor der Form, daher auch Gläser mit bunter Fadeneinlage. Die Oberfläche des Glases wurde in zähem Zustand verarbeitet, nach Art des Tonnes verknnet, was eine lange technische Erfahrung voraussetzt. Mit der Einführung der Glasmacherpfeife etwa um Christi Geburt wurde eine neue Entwicklung eingeleitet. Die ersten geblasenen Gläser waren klein, dünnwandig, farbig, mit vielen Bläschen durchsetzt und von anderer Zusammensetzung als in früherer Zeit. Die Mehrzahl der Gläser in römischer Zeit war freigesblasen, doch wurden schon frühzeitig Hohlformen gebraucht, wodurch der Formenreichtum der Gläser stark anstieg. Olivenfarbiges Glas läßt auf neue Werkstätten, andere Rohstoffe und auf Verschiebung der Hütten nach dem Walde hin schließen.

[VB 939]

## Rundschau

**Zur Herstellung von Orthokieselsäureestern** setzt man zunächst nach M. L. Nielsen und J. S. Dunn ein Gemisch von 1 Mol Si, 0,5 Mol  $\text{SiO}_2$ , 2 Mol S und 0,5 bis 5 % eines Peroxyds (am besten Bariumperoxyd) durch einen Thermit-Zündsatz zu Siliciumsulfid um. Man erhält eine bröckelige, braune Masse, die frei ist von elementarem Si und Si—O—Si-Verbindungen. Sie kann ohne weitere Behandlung mit Alkoholen durch 1 stündiges Kochen unter Rückfluß in Orthokieselsäureester umgewandelt werden, die dann praktisch keine Polysilicate enthalten. (Monsanto Chem. Co. AP. 2766103). — Eb. (Rd 678)

**Neue Phosphor-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen** fanden U. Wanagat und J. Rademachers bei stillen elektrischen Entladungen in Phosphortrifluorid und Sauerstoff bei  $-60$  bis  $-75$  °C. An der Wand scheidet sich ein festes weißes Produkt (Zusammensetzung etwa  $\text{P}_7\text{O}_{10}\text{F}_{15}$ ) ab, das beim Erwärmen auf  $-38$  °C  $\text{POF}_3$  und  $\text{PF}_5$ , oberhalb  $-25$  °C  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  und flüssiges  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$  ( $\text{Kp}$  72,0 °C,  $\text{Fp}$  0,1 °C) gibt. Dieses ist als Diphosphorsäurefluorid bzw. als Difluor-phosphorsäureanhydrid anzusehen. Bei Zimmertemperatur bleibt eine offensichtlich polymere Verbindung  $(\text{PO}_2\text{F})_n$  zurück, die als Metaphosphorsäurefluorid oder als Monofluor-phosphorsäureanhydrid aufzufassen ist.  $(\text{PO}_2\text{F})_n$  ist eine weiße, blätterig-pulverförmige, sehr hygrokopische Substanz, die sich bei hohen Temperaturen in  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{P}_2\text{O}_5\text{F}_4$  zersetzt. (Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 [1957]). — Eb. (Rd 679)

**Über Chromate, Ferrate und Manganate (IV) und (V)** berichteten R. Scholder und L. H. Brixner.  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$  kann aus Ba-Chromat(III) durch Oxydation mit Wasserdampf hergestellt werden, ebenso durch „Synproportionierung“ aus entspr. Cr(III) und Cr(VI)-Verbindungen. Der Name „Synproportionierung“ wird als Analogon zu Disproportionierung vorgeschlagen für solche Fälle, bei denen eine Verbindung mit einem Element mittlerer Oxydationsstufe aus Verbindungen, in denen das gleiche Element in höherer und in niedriger Wertigkeitsstufe vorliegt, erhalten wird.  $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$  und  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  können durch thermische Zersetzung des Ba-Chromats (VI) bzw. Ba-Manganats (VI) bei Anwesenheit von freiem  $\text{Ba(OH)}_2$  hergestellt werden und sind mit den entspr. Verbindungen der Elemente der V. Gruppe, Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten isomorph. Die Verbindungen  $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$  und  $\text{Ba}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ , die hergestellt wurden, besitzen die gleiche Struktur wie Hydroxylapatit  $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Es wurde gezeigt, daß  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  während der technischen Manganat-Schmelze auftritt. Unter Verwendung eines Kaliumoxyds der Zusammensetzung

$\text{KO}_{0,7}$  konnte als erste Fe(V)-Verbindung  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  dargestellt werden. Ferrate (IV) bilden sich durch Zersetzung aus Ferraten (VI), können aber auch aus Hydroxoferaten (III) durch Oxydation erhalten werden. Mit den Reaktionen, die zur Darstellung der Chromate (IV) und (V) verwendet wurden, lassen sich die entsprechenden Verbindungen des Mo, W, U nicht darstellen. Molybdate (IV),  $\text{MeMoO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), können durch Reduktion der Molybdate (VI) mit  $\text{H}_2$ , durch Synproportionierung aus Mo (VI) und Mo(O) und durch direkte Umsetzung der Komponenten  $\text{MoO}_3$  und  $\text{MoO}_2$  erhalten werden. Molybdate (V) wurden durch Synproportionierung aus Mo (VI) und Mo (IV) hergestellt. Die Uranate (IV) und (V) können analog erhalten werden, nicht jedoch die entsprechenden Wolframate niedriger Wertigkeitsstufen. (131. Meeting Amer. chem. Soc., 8 M 18). — Bd. (Rd 698)

**Über anorganische Polymere** berichtete E. G. Rochow. Polymere mit B—N-Bindungen: Bornitrid ist isoelektronisch mit Graphit und besitzt ähnliche Struktur. Weitere Verbindungen dieser Klasse sind Borazol  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  und Derivate wie  $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNC}_6\text{H}_5)_3$ . Sehr stabile thermoplastische Polymere wurden durch thermische Zersetzung der Dimethyl- und Trimethyl-Addukte des Pentaborans erhalten. Sie enthalten B—B- und B—N-Bindungen. — Polymere, die B, P und As, daneben z. T. auch N enthalten: Aus Dimethylamino-dimethylphosphin und Diboran erhält man die trimere Verbindung  $((\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2)_3$  und ferner eine glänzende Festsubstanz der ungefähren Zusammensetzung  $(\text{B}_{16}\text{H}_{12}((\text{CH}_3)_2\text{P})_6(\text{CH}_3)_2\text{N})_x$ , welche an Luft bis 300 °C beständig ist. Andere Dialkylphosphinoboran-Polymere können durch Umsetzung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}$  mit Natrium-borhydrid hergestellt werden. Durch Pyrolyse des Adduktes von Dimethylarsin und Diboran erhält man niedere und höhere Polymere der Zusammensetzung  $((\text{CH}_3)_2\text{AsBH}_2)_n$ , welche trotz ihrer B—H-Bindungen bemerkenswert reaktionsträge sind. Die Elemente der V. Gruppe treten auch in viele Derivate des Phosphor-nitrildichlorids,  $(\text{NPCl}_2)_x$ , ein. — Polymere mit Si—O-Bindungen: Durch Einführung organischer Gruppen sind Silicone mit besonderen Eigenschaften erhalten worden, z. B. ein Silicon-Kautschuk, der für dauernde Verwendung bei 315 °C geeignet ist und ein Silikonkautschuk mit Fluorokohlenwasserstoff-Gruppen von bemerkenswerter Lösungsmittelbeständigkeit. Bei der Untersuchung der strukturbedingten Ursachen der ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Methylsiliconen wurde gefunden, daß die Bewegung der Methylgruppen bis zu 4 °K erhalten bleibt und daß hierdurch zusammen mit einer verringerten Biegsamkeit der Siloxan-Ketten das physi-