

HANS MEIER, Bamberg: Über eine Klassifizierung organischer Farbstoffe auf Grund ihres lichtelektrischen Verhaltens.

Die organischen Farbstoffe können auf Grund ihres unterschiedlichen photoelektrischen Verhaltens bei Anwesenheit von Gasen in zwei Gruppen eingeteilt werden: Photoleiter der Gruppe I zeigen einen reversiblen lichtelektrischen Effekt nur bei Abwesenheit von O_2 , während die Stoffe der Gruppe II nur in einer O_2 -Atmosphäre lichtelektrisch aktiv sind.

Dieses bei Untersuchung des Sperrschichtphotoeffektes bereits angedeutete Verhalten wurde nach der Methode des inneren lichtelektrischen Effektes bei Querfeldbelichtung näher überprüft (Farbstoffschichten von etwa 10^{-4} cm Dicke auf Elektrodenrastern; Primärstrommessung) und die zu den einzelnen Gruppen gehörenden Photoleiter zusammengefaßt. Gruppe I enthält Farbstoffe der Malachitgrün- und Fuchsin-Klasse, Rhodamine, Thiazine und Oxazine, während zu Gruppe II Fluoresceine, Azofarbstoffe, Isoxaniline und Acridin-Farbstoffe gehören.

Wendet man auf Grund der allgemeinen photoelektrischen Eigenschaften der Farbstoffschichten (Intensitäts-Spannungs-Spektralabhängigkeit) und der Beobachtung der Verbreiterung der Absorptionsbanden, die auf eine Wechselwirkung der π -Elektronensysteme hinweist, das Bändermodell auf die Schichten an, so ist es möglich, den genannten Zusammenhang zwischen Konstitution der Farbstoffe und photoelektrischer Aktivität modellmäßig zu erklären. Es sind dabei zwei verschiedene Leitungsmechanismen anzunehmen, in die O_2 – etwa analog zu anorganischen Systemen – charakteristisch eingreift.

Bei den Versuchen wurde auch ein geringer Einfluß von N_2 , CO_2 , Ar beobachtet und die Abnahme des Photostromes in Gruppe I als Wirkung von Oberflächenrekombinationszentren gedeutet.

E. BAYER, Geilweilerhof: Gas-Verteilungschromatographie bei höheren Temperaturen.

Eine auf Messung der Wärmeleitfähigkeit basierende, selbstregistrierende Einrichtung zur Gaschromatographie wird beschrieben. Hierbei befinden sich Wärmeleitfähigkeitskammer und Chromatographiesäulen auf gleicher Temperatur, maximal bei 220 °C. Als stationäre, flüssige Phasen zur Gasverteilungschromatographie polarer organischer Molekeln bei 130–220 °C haben sich Silikon-Hochvakuumfette bewährt, denen zur Vermeidung von Adsorptionserscheinungen und „Schwanzbildung“ Salze höherer Fettsäuren, z. B. Natriumcapronat, zugesetzt werden. Die Adsorptionserscheinungen treten besonders bei Verwendung von Sterchamol als Trägersubstanz auf.

Die Vorteile der Anwendung von Gas-Verteilungschromatographie bei organisch-analytischen Problemen liegen in der benötigten geringen Substanzmenge (0,05–10 mg) und der kurzen Analysendauer (5–120 min) bei gleichzeitiger quantitativer Messung. Temperaturempfindliche Substanzen können weit unterhalb des Siedepunktes getrennt werden.

Neben flüchtigen organischen Verbindungen lassen sich allgemein auch nichtflüchtige Substanzen durch Überführung in flüchtige Derivate mit Vorteil gaschromatographisch analysieren. So werden Aminosäuren in Form flüchtiger Derivate, z. B. der Methylester⁵⁶⁾, getrennt. Diese Methode wird zur Bestimmung der Aminosäure-Verteilung in Albumin angewandt.

Eine schnelle Analyse von Lösungsmitteln auf Wassergehalt ist durch Umsetzung des Wassers mittels Calciumcarbid zu Acetylen und Messung von dessen Wärmeleitfähigkeit möglich. Die Umsetzung geht in kleinen Reaktionskammern vor sich, die zwischen Injektionsstelle und Trennsäule (Dinonylphthalat auf Sterchamol) geschaltet sind. So läßt sich noch ein Teil Wasser in 10⁶ Teilen Lösungsmittel nachweisen.

Verschiedene Naturstoffe, so z. B. ätherische Öle pflanzlicher Herkunft, werden mittels Gas-Verteilungschromatographie untersucht und in die Einzelkomponenten aufgetrennt. Durch Abtrennung von Substanzen gleicher funktioneller Gruppen in Form nichtflüchtiger Derivate und Durchführung von Differenzchromatogrammen können die Einzelkomponenten nach Substanzklassen aufgeschlüsselt werden.

Auch die Anlockungsduftstoffe aus dem Insektenreich können mit der beschriebenen Anordnung untersucht werden. So lassen sich aus den Petrolätherextrakten von Abdomen der Weibchen des Seidenspinners gaschromatographisch bei 120 °C mindestens drei auf Männchen als Sexuallockstoffe wirksame Substanzen auftrennen.

A. I. KISS und B. R. MUTH, Budapest: Über die Lichtabsorption von heteroatomhaltigen aromatischen Verbindungen.

Die behandelten Verbindungen enthielten ein Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Selen-Atom. Es wurde die Wirkung des Heteroatoms auf die ultravioletten Absorptionsspektren zur Feststellung

des Mechanismus der Lichtabsorption geprüft. Die Untersuchungen beweisen, daß die Wirkung auf die Spektren der Elektronegativität des Heteroatoms proportional ist. Dementsprechend werden die Anregungsvorgänge der Molekeln beeinflusst. Untersucht wurden: in der Seitenkette heteroatomhaltige Dicarbonsäuren und ihre Grundverbindungen; durch Heteroatom gehundene Diphenyl-dicarbonsäuren und ihre Grundverbindungen sowie mit einem aromatischen Ring kondensierte Fünfringe. Die Wirkung des Heteroatoms in diesen Gruppen entspricht der verschiedenen Lage des Heteroatoms.

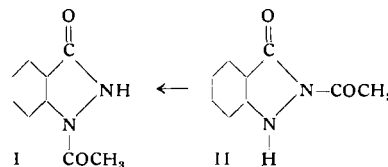
G. LINDEMANN, Bamberg: Zur Phototropie der Salicylanile.

Ein Vergleich der verschieden gefärbten Formen des Salicylal- β -naphthylamins (I) und Salicylal- α -naphthylamins durch Messung der Reflexionsspektren und Debye-Scherrer-Aufnahmen führte zu dem Ergebnis, daß die phototropen und thermochromen Farbänderungen von zwischenmolekularen Wechselwirkungen abhängig, die angeregten Zustände jedoch nicht identisch sind. Die für die Phototropie und Thermochromie von (I) im Sichtbaren verantwortlichen Absorptionsänderungen wurden durch Durchsichtsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei Lichtbestrahlung der stabilen gelben Form von (I) entsteht eine neue breite Absorptionsbande mit Struktur, ohne daß eine wesentliche Störung des thermochromen Gleichgewichtes nachweisbar war. Die IR-Spektren (2 bis 14 μ) der stabilen gelben und phototrop erregten roten Form von (I) zeigten keine Unterschiede. Mittels einer Differentialthermomethode ergab sich, daß die durch lange Lichtbestrahlung phototrop erregte Form von (I) höchstens um 0,3 kcal/mol energiereicher als die stabile Form ist.

Die Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit einigen zur Deutung der Phototropie der Salicylal-anile vorgeschlagenen Theorien hinsichtlich des maximal erreichbaren Umwandlungsgrades in die phototrop erregte Form diskutiert.

J. JENNEN, Mortsel (Belgien): Über die Isomerisierung von Acylindazolonen.

1-Acetyl- (I) und 2-Acetylindazolone (II) werden durch Acetylierung von Indazolone erhalten. Weitere Acetylierung von I oder II ergibt eine Diacetyl-Verbindung: 1,3-Diacetylindazolone. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Struktur dieser drei Acylderivate. Von Auwers⁵⁷⁾ konnte 2-Acetylindazol in 1-Acetylindazol umlagern. Auch 2-Acetylindazolone (Fp 174 °) isomerisiert leicht zu 1-Acetylindazolone (Fp 216 °) in alkalischem Medium, wofür eine theoretische Begründung angegeben wird.



Bei Farbentwicklung ergeben die 1- und 2-Acylindazolone mesoionische Farbstoffe, wenn die Acyl-Gruppe abgespalten. Wenn die Acyl-Gruppe in 2-Stellung steht und schwer hydrolysisierbar ist, werden bei der Farbentwicklung Azofarbstoffe erhalten. Die Hydrolyse (und auch die Isomerisierung) wird durch sterisch gehinderte Acyl-Gruppen gehemmt.

Fachgruppen-Tagungen

GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“

am 3. Oktober 1957

WALTER KOCH, Düsseldorf: Phasenanalyse in Metallen.

Die Feststellung der Zusammensetzung und Struktur der Gefügebestandteile in Metallen und Legierungen ist schwierig und systematisch nur bei Stählen bearbeitet worden. Vorbedingung ist stets das Freilegen der Gefügeteilchen⁵⁸⁾, dessen elektrochemische Grundlagen dargelegt werden. Nach elektrolytischer Isolierung verbleibt als ungelöster Rückstand ein pulverförmiges „Isolat“, das zumeist mehrere Phasen nebeneinander enthält. Mit Hilfe eines Trenngerätes läßt es sich in die ferromagnetischen und nicht ferromagnetischen Phasen trennen. Zur Untersuchung der „Isolate“ dienen Mikroanalysen, die verschiedenen Verfahren der Strukturuntersuchung sowie mikroskopische und übermikroskopische Prüfungen.

H. KIENITZ, Ludwigshafen: Einsatz physikalischer Methoden bei chemischen Analysen.

Die ständig schärfer werdenden Anforderungen der organisch-chemischen Produktion, gleichmäßig zusammengesetzte oder definiert reine Zwischen- und Endprodukte zu erzeugen, zwingen die

⁵⁶⁾ E. Bayer, K.-H. Reuther u. F. Born, diese Ztschr. 69, 640 [1957].

⁵⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 451, 281 [1927].

⁵⁸⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 187 [1952].

analytische Forschung, ihre Trenn- und Bestimmungsmethoden immer weiter zu verbessern und zu erweitern. Neben den klassischen chemischen Methoden gewinnen die physikalisch-analytischen Methoden stetig an Bedeutung. Der Austausch gewonnener Spezialerfahrungen ist eine dringende Notwendigkeit geworden, um aus den Einzelmethoden chemischer und physikalischer Art eine moderne Analytik zu entwickeln.

G. BERGMANN und F. ZÖHRER, Dortmund-Aplerbeck: *Selbständige verteilungschromatographisch - spektralphotometrische Analyse von Phenol-Gemischen und anderen Mehrkomponentensystemen.*

Die spektralphotometrische Bestimmung technischer Vielkomponentengemische ist bei der Analyse von Homologen und Isomeren nur innerhalb recht weiter Genauigkeitsgrenzen möglich. Die Beurteilung der Absorptionsspektren solcher Proben läßt für einfachere Fälle die quantitative Abschätzung des Fehlers der Analyse als Vielfaches des experimentellen Fehlers der Einzelanalyse in Abhängigkeit von den Meßpunkten zu. Eine erhebliche Verbesserung wird durch die Kombination der spektralphotometrischen Analyse mit chromatographischer Vortrennung erreicht. Hierzu wird ein kontinuierliches Meßverfahren für die Registrierung der UV-Extinktion des Eluats einer Verteilungssäule bei vorgegebener Wellenlänge angewendet, das – auch bei Routineanalysen – erst die volle Trennschärfe des Verteilungsverfahrens auszunutzen gestattet. Im Falle der Analyse technischer Phenol-Homologer führt die Verteilung im System Wasser-Cyclohexan (an Silikagel) zur Auftrennung in drei Xylenol-, zwei Kresol- und eine Phenol-Fraktion, deren Gehalt – im Falle einzelner Komponenten – unmittelbar aus deren „Extinktionsfläche“ im Diagramm ermittelt wird, im Falle nicht trennbarer Kombinationen (z. B. p-/m-Kresol) nach dem Verfahren der Zwei- oder Dreikomponentenanalyse an Fraktionen bestimmt wird, die selbsttätig – von der Extinktion gesteuert – gesammelt werden. Nach ähnlichem Verfahren wird der Gehalt mancher Polymerisate an Monomeren (Styrol, Cumaron, Inden) bis herab zu 10 µg absorptionschromatographisch bestimmt.

E. BANKMANN und H. SPECKER, Dortmund: *Untersuchungen zur Extraktion von Eisen mit sehr hohen Verteilungskoeffizienten.*

Bei der Extraktion von Eisen(III)-Ionen aus wäßrigen halogenwasserstoff-sauren Lösungen mit organischen Lösungsmitteln ergeben sich im Vergleich zum bekannten Äther-Verfahren (Diäthyläther bzw. Diisopropyläther) bei Ketonen und Estern erheblich höhere Verteilungskoeffizienten ($K \approx 10^4$). Bei einer besonderen Gruppe von Estern, den Phosphorsäure-trialkylestern $(RO)_3PO$ ($R = n$ -Butyl, n -Amyl) können durch eine Verteilungsoperation mehr als 99,9999 % Eisen aus der wäßrigen Phase entfernt werden ($K > 10^5$). Mit wachsender Gesamteisenmenge steigt der Verteilungskoeffizient zunächst an, durchläuft ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab. Mit zunehmender Temperatur wird der Extraktionsgrad kleiner. Die Salzsäure der wäßrigen Ausgangslösung kann teilweise oder ganz durch deren Salze ($LiCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) ersetzt werden. Das Eisen wird in allen Fällen als Tetrachloroferrat(III)-Anion extrahiert, wie Analysen und die Absorptionsspektren der organischen Phasen nach der Extraktion bestätigen. In der Deutung aller beobachteten Erscheinungen und bei der Erklärung der Abhängigkeit der Eisenextraktion von den Parametern der Verteilungssysteme spielt die konkurrierende Reaktion um die vorhandenen „freien Wassermolekeln“ zwischen dem Tetrahalogenferrat(III) einerseits und dem Halogenwasserstoff andererseits eine entscheidende Rolle. Die Extraktion des Eisens kann im wesentlichen auf ein „Aussalzen“ zurückgeführt werden.

GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“

am 3. Oktober 1957

W. FUNKE und K. HAMANN, Stuttgart: *Untersuchungen über die Konstitution gehärteter Polyesterharze* (vorgetr. von W. Funke).

Ungesättigte Polyester können mit monomeren Vinyl-Verbindungen, besonders mit Styrol, zu unlöslichen, vernetzten Raum-molekeln mischpolymerisiert werden. Während über die schematische Formulierung solcher gehärteten Polyesterharze einigermaßen Klarheit herrscht, ist über ihre Konstitution wenig bekannt. Zur Ermittlung derselben sind Aussagen über Länge und Zahl der vernetzenden Styrol-Ketten, Gehalt an Polystyrol und Menge an nicht einpolymerisiertem, ungesättigtem Polyester und Styrol notwendig.

Es wurden Abbaumethoden ausgearbeitet, mit deren Hilfe eine definierte und vollständige Aufspaltung von gehärteten Polyesterharzen an den Ester-Bindungen möglich ist. Die Konstitution der

aus den Abbauprodukten isolierbaren löslichen Polymeranteile kann dann mit den Methoden der Hochmolekularchemie ermittelt werden und erlaubt Rückschlüsse auf die Konstitution der gehärteten Polyesterharze. Damit wird es möglich, den Zusammenhang zwischen der Konstitution und den Herstellungsbedingungen und Eigenschaften solcher Mischpolymerisate zu untersuchen.

H. KREBS, Bonn: *Anorganische Hochpolymere*⁵⁹).

Den organischen Hochpolymeren verwandt sind die gemischt organisch-anorganischen Hochpolymeren wie Silikone und Phosphorsäureester. Auch die Polymerisation und Kondensation anorganischer Verbindungen kann man so leiten, daß Produkte ähnlicher Struktur zustandekommen, z. B.:

$Se_8 \rightarrow Se_{\text{glasig}}$, hochmolekulare Ringe

$P_4 \rightarrow P_{\text{rot}}$, hochmolekular vernetzt; entsprechend auch $As_4 \rightarrow As_{\text{glasig}}$

Die Stabilität der amorphen Formen hängt abgesehen von der Resistenz gegenüber chemischen Verbindungen ab von der Stärke der Bindung zwischen den Atomen und ferner von der Leichtigkeit der Atome sich in streng geordneter Weise zu verknüpfen, d. h. ein Kristallgitter aufzubauen.

Die geringe Bindestärke und der Bindungsmechanismus mittelschwerer und schwerer Atome begünstigen ein leichtes Aufbrechen der Bindungen, so daß Ordnungsvorgänge schon bei tieferer Temperatur eintreten und kristallisierte Hochpolymere entstehen. Je schwerer die Atome werden, umso stärker streben sie Bindewinkel von 90° an. Die Valenzelektronen eines tetraederförmig gebauten sp^3 -Hybrid erhalten mehr und mehr p-Charakter und entwickeln damit eine Tendenz, nach zwei entgegengesetzten Richtungen Bindungen einzugehen. An Beispielen läßt sich zeigen, wie die lokalisierten Bindungen der leichten Elemente übergehen in Resonanzbindungssysteme bei Verbindungen aus schweren Elementen. Die Hochpolymeren bilden schließlich Koordinationsgitter mit teilweise metallischen Eigenschaften. Beispiele sind die Reihen:

$S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$

$P_{\text{rot}} \rightarrow P_{\text{schwarz}} \rightarrow \alpha As \rightarrow \alpha As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$

$GeS \rightarrow GeTe \rightarrow PbTe$

$Sb_2S_3 \rightarrow Bi_2Te_3$

Die technisch interessantesten anorganischen Hochpolymeren werden durch Schmelzprozesse dargestellt, z. B. Metaphosphate und Silicat-Gläser. Die bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Phase wird eingefroren. Bei bifunktionellen Monomeren entstehen in der Schmelze hochmolekulare Ringe, wenn infolge Erschwerung der freien Drehbarkeit oder durch Wasserstoff-Brücken eine gewisse Parallelisierung der Molekeln eintritt. Die Ringbildungswahrscheinlichkeit ist gegenüber Molekeln mit Knäuelgestalt wesentlich erhöht (Beispiele: Selen, Schwefel oberhalb 160 °C, Perlon und Nylon).

am 4. Oktober 1957

K. UEBERREITER, F. ASMUSSEN und J. DÄHNICK, Berlin-Dahlem: *Die Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren.*

Die Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren wurde an sechs Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes und die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit an einem Standardstyrol untersucht. Die bislang geringe Zahl der Versuche gestattet nur Aussagen über den prinzipiellen Verlauf des Vorganges und seine Ursachen. Die erstrebten konstitutionellen Zusammenhänge müssen den weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Messungen geschehen durch Auflösen der Substanzen in Tablettenform und Verfolgung der Konzentrationsänderung mit einem Refraktometer. Die Auflösung verläuft nach einer Induktionsperiode – der Quellzeit – linear mit der Zeit. Das ergibt eine Trennung in einen nicht stationären Anfangsteil und einen schließlich quasistationären Verlauf. Die logarithmische Auftragung der Quellzeit und Auflösungsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur ergeben Gerade und verraten damit einen aktivierten Vorgang. Zur Beschreibung eignen sich die Verhältnisse, die bei Permeationsversuchen herrschen. Die Quellzeit ist danach umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten D. Aus seiner Temperaturabhängigkeit erhält man die Diffusionsaktivierungsenergie. In der Kombination mit der Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit ergibt sich die Lösungswärme. D ist ebenso wie die den

⁵⁹) Vgl. diese Ztschr. 65, 293, 299 [1953].