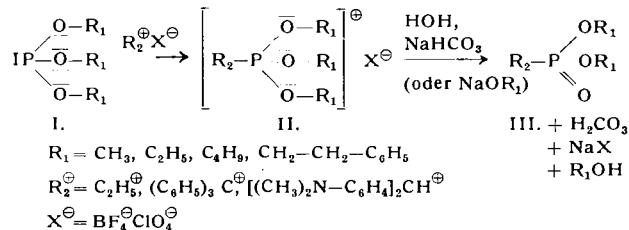


empfindlich gegen Alkali und bilden damit Monoester¹⁾. Diese Tatsachen lassen sich ausgezeichnet analytisch (Bestimmung von Di- und Triestern nebeneinander) wie präparativ (Gewinnung beider Esterarten) nutzen²⁾. Letzteres ist deshalb wichtig, weil auf diese Weise nach unserem³⁾, inzwischen grundlegend verbesserten⁴⁾ Oxydationsverfahren alle möglichen Phosphorsäureester präparativ dargestellt werden können.

Die Frage, warum die Phosphorigsäure-triester (I) so säureempfindlich sind, d. h. ob das H⁺ wie bei Acetalen oder Orthoestern an ein Elektronenpaar der O-Atome oder das des P-Atoms geht, suchten wir, in Analogie zu H. Meerwein und Mitarb.⁵⁾ über die Carbonsäureesterhydrolyse, dadurch zu klären, daß wir an Stelle von H⁺ Carbonium-Ionen einsetzen. Wir benutzten hierzu a) Triäthyloxonium-fluoborat, b) Triphenylmethyl-fluoborat oder c) das tiefblaue Di-[4-dimethyl-aminophenyl]-methyl-perchlorat⁶⁾. Mit Trialkylestern (Trimethyl-, Triäthyl-, Tributyl- und Tri- β -phenyl-äthyl-phosphit) tritt in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Acetonitril) bei Raumtemperatur augenblicklich Umsatz unter Selbsterwärmung ein; bei Verwendung von c) als Carbonium-Ion-Donator ist er am Verschwinden der Farbe besonders gut zu erkennen. Mit a) bildet sich gleichzeitig die äquivalente Menge Diäthyläther. Beim Einengen und Fällen mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff, fallen die mit a) und b) erzeugten Quasi-Phosphoniumsalze II meist kristallisiert aus. Der vom Carbonium-Ion stammende Rest kann nur am Phosphor sitzen (II), denn beim Zersetzen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat, noch besser mit Natriumalkoholat, entstehen in guter Ausbeute die Diester der Phosphonsäure (III) (und nicht Phosphorigsäure-diester).



III. $R_1=C_2H_5$	$R_2=C_2H_5^{\oplus}$	Fp: - 14 °C
$R_1=CH_3$	$R_2=C_2H_5^{\oplus}$	Fp: (ölig)
$R_1=CH_2-CH_2-C_6H_5$	$R_2=C_2H_5^{\oplus}$	Fp: 35 °C
$R_1=C_2H_5$	$R_2=(C_6H_5)_3CH^{\oplus}$	Fp: 145 °C
$R_1=C_4H_9$	$R_2=(C_6H_5)_3CH^{\oplus}$	Fp: 99 °C

Die C^\ominus - und deshalb wahrscheinlich auch die H^+ -Reaktion (Katalyse) - greift also am P und nicht am O an. Ihr Ablauf entspricht im Prinzip der *Arbusow-Michaelis-Umlagerung* von Phosphorigsäure-triestern mit Alkylhalogeniden ($150-200^\circ\text{C}^1$), geht hier aber unter wesentlich milderen Bedingungen vor sich. Die große Reaktionsfähigkeit der C^\ominus -Donatoren und die Verwendung komplexer Anionen ermöglicht daher auch die Isolierung der bisher unbekannten, aber wiederholt vermuteten⁷⁾ und gesuchten Zwischenprodukte, der Mesomerie-stabilisierten Quasi-Phosphoniumsalze (II) der aliphatischen Reihe.

Triphenylphosphit setzt sich unter den gleichen Bedingungen nicht mit den untersuchten C^{\oplus} -Donatoren um, weil wegen der Mitbeanspruchung des am P stehenden Elektronenpaares durch die aromatischen Reste die Basizität nicht ausreicht. Auch die Diester der Phosphorigen Säure reagieren nicht; dies dürfte daran liegen, daß sie in der Phosphonsäure-diester-Form vorliegen, d. h. daß das für den elektrophilen Angriff erforderliche Elektronenpaar am Phosphor bereits durch ein H besetzt ist.

Eingegangen am 26. November 1957 [Z 550]

¹⁾ G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds, J. Wiley, New York 1950. — ²⁾ A. Nürenbach, Diplomarbeit Marburg 1957; siehe auch D. N. Bernhart u. K. H. Rattenburg, Analytic. Chem. 28, 1765 [1956]. — ³⁾ K. Dimroth u. R. Ploch, Chem. Ber. 90, 801 [1957]. — ⁴⁾ K. Dimroth u. B. Lerch, unveröff. — ⁵⁾ H. Meerwein, P. Börner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrödt u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 [1956]. — ⁶⁾ W. Madelung u. Fr. Völker, J. prakt. Chem. [2] 115, 24 [1927]. — ⁷⁾ W. Gerrard u. W. J. Green, J. chem. Soc. [London] 1951, 2551.

Versammlungsberichte

Chemistry of the Coordination Compounds

15. bis 22. September 1957 in Rom

In den letzten Jahrzehnten hat die Chemie der Koordinationsverbindungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. So ist es zu verstehen, daß in zweijährigem Abstand ein Symposium über die Chemie der Koordinationsverbindungen stattfindet, auf dem die wichtigsten neueren Ergebnisse referiert werden. Das Symposium wurde 1957 vom 15. bis 22. Sept. in Rom unter dem Patronat des „Consiglio Nazionale delle Ricerche dell' IUPAC“ und der „Società Chimica Italiana“ abgehalten. Etwa 160 Forscher aus 14 Ländern nahmen an der Tagung teil.

In einem knappen Bericht ist es nicht möglich, auch nur den Inhalt der Plenarvorträge darzustellen. Der Referent hat sich daher darauf beschränkt, die ihm wesentlich erscheinenden neuen Entwicklungen, über die vortragen wurde, zu skizzieren.

Bei der Diskussion der Bindung in Metallkomplexen¹⁾ hat man bis vor einigen Jahren – im wesentlichen veranlaßt durch die Arbeiten von *Pauling* über die theoretische Deutung des magnetischen Verhaltens von Komplexverbindungen – vorwiegend den kovalenten Grenzfall betrachtet. So konnte man z. B. Zusammenhänge zwischen stereochemischen Fragen und entsprechenden *orbitals* bzw. Linearkombinationen derartiger *orbitals* (Hybridisierung) finden. Dem elektrovalenten Grenzfall hingegen, der von *Kossel* und *Magnus* unter Verwendung des Modells starrer Ionen behandelt wurde, kam bei der Diskussion komplexchemischer Probleme im allgemeinen nur untergeordnete Bedeutung zu. Ein gewisser Um schwung setzte hier in neuester Zeit ein, als es gelang, die Absorptionspektren²⁾ von Komplexionen sowie ihre magnetischen Eigen schaften auf der Grundlage eines erweiterten elektrostatischen Modells zu verstehen, bei dem man das Termsystem des Zentral ions im elektrischen Feld der Liganden betrachtet. Auch das Auftreten anomaler Koordinationstypen sowie die unterschiedliche Stabilität der Komplexionen kann so gedeutet werden. Dieser

„Kristall-Feld-“ bzw. „Liganden-Feld-“ Theorie³) kommt heute bei der Diskussion der Frage der Bindung in Metallkomplexen eine entscheidende Bedeutung zu. Zu den Verbindungen, die noch sinnvoll mit dieser Theorie behandelt werden können, gehören die meisten Komplexionen der Übergangsmetalle. Z. B. kann man die Absorptions- und magnetischen Eigenschaften selbst starker Komplexe wie der Kobalt(III)-ammine so verstehen. In anderen Fällen ist man zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse auf eine Behandlung nach der Methode der *molecular orbitals* angewiesen, kann hier jedoch keinerlei quantitative Rechnungen durchführen, wie dies mit erträglichen Aufwand im Falle einer Beschreibung nach der Kristall-Feld-Theorie möglich ist. Im Rahmen einer Betrachtung nach der *molecular-orbital*-Methode kann man auch π -Bindungsanteile diskutieren. Carbonyl- bzw. Cyclopentadienyl-Komplexe sind nach dieser Theorie zu behandeln, wie dies z. B. durch E. Ruch geschehen ist. Sutton diskutierte die verschiedenen Modelle und ihre Beziehungen zueinander sowie weiterhin die Bedeutung des *Jahn-Teller*-Theorems für die Komplexverbindungen.

Nach Jahn und Teller kann – außer bei linearen Molekülen – ein entarteter Grundterm aus ganz allgemeinen energetischen Gründen nicht existieren. Somit wird sich bei einem Komplexion die Symmetrie der Anordnung der Liganden notwendig so lange erniedrigen, bis die Entartung des Grundterms aufgehoben ist. Nach diesem Theorem sind streng oktaedrische Komplexe nur bei der Konfiguration d^3 , d^5 und d^8 z. B. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ möglich.

Während von *Mathieu* die Infrarot- und Ramanspektren komplexer Ionen diskutiert und die aus diesen Spektren möglichen Schlüsse bezüglich der Art der Bindung zwischen Zentralion und Liganden dargelegt wurden, referierte *Hartmann* über die Spektren von Komplexen im sichtbaren und UV-Spektralgebiet, die durch Elektronenübergänge zustande kommen.

¹⁾ Vgl. dazu *H. Hartmann* u. *H. L. Schläfer*, „Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen“, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

²⁾ Vgl. H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954].

Hartmann setzte sich kritisch mit den beiden Näherungsstandpunkten der Liganden-Feld-Methode auseinander, nämlich dem Fall des schwachen Feldes (*weak field case*) und dem des starken Feldes (*strong field case*). Beide Methoden müssen die gleichen Ergebnisse liefern, solange man als Eigenfunktionen solche nullter Näherung verwendet und alle Elektronenkonfigurationen mit berücksichtigt. In der Literatur hat die Nichtbeachtung dieses Punktes zeitweise zu Irrtümern Anlaß gegeben. Weiterhin wurde an Hand neuer Meßergebnisse an Ruthen(III)-Komplexen gezeigt, daß auch die optischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen zumindest qualitativ unter Verwendung des elektrostatischen Modells verstanden werden können.

Ein Gebiet, auf dem im letzten Jahrzehnt durch systematische experimentelle Arbeit wichtige neue Erkenntnisse gewonnen wurden und das vor allem in den angelsächsischen Ländern gepflegt wird, ist die Untersuchung von Fragen der Stereochemie und der Reaktionsmechanismen von Komplexionen, über die *Bailar jr.* berichtete. Zahlreiche Substitutions-, Isomerisations- und Racemisierungsreaktionen wurden untersucht, wobei die beiden letzteren Reaktionen in manchen Fällen sich ebenfalls als Substitutionsreaktionen herausgestellt haben. Das Hauptproblem bei der Diskussion des Mechanismus besteht in der Frage, ob die substituierende Molekel oder das Ion sich an das Zentralion anlagert bevor oder nachdem der Ligand, der substituiert wird, abgelöst ist. Im ersten Falle handelt es sich im Sinne der *Ingold*-schen Terminologie um eine S_N2 -, im zweiten Falle eine S_N1 -Reaktion. Für beide Mechanismen sind Beispiele bekannt.

Von besonderem Interesse ist die in neuerer Zeit entwickelte Methode der Trennung optisch aktiver Komplexe durch Adsorption an optisch aktivem Quarz oder anderen aktiven Festkörpern. Eventuell eröffnet sich hier ein Weg, die Absolutkonfiguration zu bestimmen.

Bailar gab weiterhin ein Modell an, das es gestattet, eis-trans-Umlagerung und Racemisierung bei optisch aktiven Komplexen durch eine einfache innermolekulare Umlagerung (triangulare Prisma als Zwischenzustand) zu verstehen.

Aufschlußreich können stereospezifische Reaktionen bei optisch aktiven Komplexen werden. Man findet, daß, wenn ein optisch aktiver zweizähleriger Ligand in die Koordinationsphäre eines racemischen Komplexes eingebaut wird, eine größere Tendenz besteht, mit dem einen Antipoden zu reagieren als mit dem anderen. Eine Deutung dieser Beobachtung steht noch aus.

Die Frage, welche Typen von Komplexverbindungen unter bestimmten Bedingungen in Lösungen existieren, die wechselnde Mengen eines Metallions und einer komplexbildenden Komponente enthalten, und die Bestimmung der Stabilitätskonstanten ist für den Chemiker von größtem praktischen und theoretischen Interesse. Seit etwa 1930 – eingeleitet durch die fundamentalen Arbeiten von *J. Bjerrum* – begannen intensive Untersuchungen über Gleichgewichte in wäßrigen Lösungen von Komplexionen. Dabei sind es besonders skandinavische Forscher, die auf diesem für die Chemie wäßriger Lösungen bedeutsamen Gebiet grundlegende Arbeiten publiziert haben. Neben *J. Bjerrum* und Mitarbeitern ist es vor allem *L. G. Sillén* und seine Schule, die sich in den letzten Jahren besonders mit dem Studium von Hydrolysereaktionen und polynuklearen Komplexen beschäftigt hat. Hierher gehören auch die Arbeiten von *G. Schwarzenbach* und Mitarbeitern, die hauptsächlich die Komplexbildung von Amino-polykarbonsäuren als Grundlage für die von *Schwarzenbach* entwickelten komplexometrischen Titrationsverfahren untersuchten. *Sillén* gab in seinem Referat einen kritischen Überblick über die Methoden zur Untersuchung der Gleichgewichte und Bestimmung der Stabilitätskonstanten. Bei Gleichgewichtsuntersuchungen ist zu beachten:

- Man muß in einem Medium konstanter Ionenstärke arbeiten, um die Aktivitätskoeffizienten konstant zu halten,
- die verwendete Meßmethode soll eine möglichst hohe Genauigkeit gewährleisten,
- die Untersuchungen sind über ein größtmögliches Konzentrationsintervall zu erstrecken.

Weiterhin ist es notwendig, ein bestimmtes System nach mehreren, möglichst völlig verschiedenen Methoden zu untersuchen, da nur so sichere Ergebnisse erhalten werden, können. Vortr. zeigte an ausgewählten Beispielen, welche Bedeutung besonders dem Punkt c) zukommt. Es ist zu begrüßen, daß vor kurzem eine von *Sillén*, *J. Bjerrum* und *Schwarzenbach* herausgegebene Zusammenstellung aller in der Literatur zugänglichen Stabilitätskonstanten erschienen ist, wobei sowohl Komplexe mit organischen als auch solche mit anorganischen Liganden berücksichtigt sind. In dieser Zusammenstellung, die von der Chemical Society (London) verlegt wurde⁴⁾, sind für jedes spezielle System

jeweils alle in der Literatur zugänglichen Konstanten verschiedener Autoren aufgeführt, wobei die verwendete Meßmethode sowie das Medium und die Temperatur angegeben sind. Damit sind nun mehr exakte Unterlagen vorhanden, die z. B. dem Analytiker wertvollste Dienste leisten können.

Nyholm gab eine Übersicht über den derzeitigen Stand magnetoochemischer Untersuchungen an Komplexverbindungen. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität lassen sich wertvolle Aussagen über Valenzprobleme, Stereochemie sowie zur Frage der Bindung bei Komplexverbindungen ableiten. Vor allem sind Messungen des Paramagnetismus für Metallkomplexverbindungen mit Übergangsmetallionen als Zentralionen wichtig. Auch auf diesem Gebiet ist die Kristall-Feld-Theorie heute von großer Wichtigkeit, nachdem bereits *van Vleck* 1935 darauf hingewiesen hatte, daß man auch das anomale magnetische Verhalten bestimmter Komplexverbindungen im Prinzip unter Verwendung eines elektrostatischen Modells verstehen kann. Während die dem Chemiker geläufigere *Paulingsche* Theorie nur allgemeine stereochemische Betrachtungen gestattet, kann man mittels der Kristall-Feld-Theorie darüber hinausgehende wesentliche Aussagen gewinnen, z. B. über die Frage des Bahnmomentbeitrages. *Nyholm* hat vor einigen Jahren auf den Zusammenhang zwischen Bahnmomentbeitrag und Stereochemie bei oktaedrischen und tetraedrischen Co^{2+} - und Ni^{2+} - sowie Fe^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexen hingewiesen. Der Bahnmomentbeitrag zur magnetischen Suszeptibilität bietet eine Möglichkeit, bei magnetisch normalen Komplexen zwischen Kz 4 (Tetraeder) und 6 (Oktaeder) zu unterscheiden. Eine Entscheidung, ob die Bindung in einem Komplexion vorwiegend kovalent oder mehr elektrovalent aufzufassen ist, läßt sich auf Grund magnetischer Messungen allein nicht eindeutig treffen. Ebenso ist der Zusammenhang zwischen der Zahl der ungepaarten Elektronen und der Stereochemie nicht immer eindeutig. Dies hatte man bis vor kurzem im Hinblick auf die Aussagen der *Paulingschen* Theorie angenommen. Wichtig ist auch die mittels der Kristall-Feld-Theorie gewonnene Erkenntnis, daß bei d^8 -Komplexen Diamagnetismus nicht unbedingt planare Struktur bedeuten muß wie dies nach *Pauling* ursprünglich zu fordern ist, sondern durchaus auch eine tetragonale Struktur möglich ist.

Untersuchungen der paramagnetischen Resonanz an Komplexverbindungen, deren Zentralionen ungepaarte Elektronen aufweisen, kommt heute eine große Bedeutung zu. Aus den gemessenen Resonanzspektren kann man folgende Aussagen gewinnen:

1. Es läßt sich aus den paramagnetischen Resonanzspektren eine detaillierte Kenntnis des Grundzustandes gewinnen und besonders der Valenzzustand des paramagnetischen Ions, d. h. die Zahl der ungepaarten Elektronen ableiten.

2. Die Symmetrie-Eigenschaften des Komplexes, d. h. die Symmetrie der Umgebung des Zentralions und damit die für die Theorie besonders interessante Symmetrie des Kristallfeldes kann direkt bestimmt werden. Dies geschieht durch Untersuchung der Richtungsabhängigkeit des Spektrums, wenn man den paramagnetischen Kristall im magnetischen Feld dreht (Anisotropie der g-Faktoren).

3. Die Stärke des Kristallfeldes und damit die Stärke der Bindung zwischen Zentralion und Liganden kann gemessen werden. Insbesondere ist es in einigen Fällen möglich, eine direkte Bestimmung der Verteilung der ungepaarten Elektronen über das paramagnetische Komplexion vorzunehmen.

Seit kurzem wird die Messung der magnetischen Kernresonanz als jüngster Zweig der Spektroskopie auf zahlreiche chemische Probleme und so auch auf komplexchemische Fragen angewendet. Bisher ist über Komplexverbindungen nur sehr wenig gearbeitet worden, und es ist zu hoffen, daß die nächsten Jahre hier weitere Fortschritte bringen werden. Auch mit dieser Methode kann man die Symmetrieverhältnisse in den Komplexionen studieren.

W. Klemm gab in einem Referat einen Überblick über das Problem der Stabilisierung hoher Valenzstufen durch Komplexbildung. Hier sind vor allem die Fluoro-Komplexe mit III-, IV- und V-wertigem Zentralion zu erwähnen, wie z. B. $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, $\text{Me}_2[\text{PbF}_6]$ oder $\text{Me}[\text{VF}_6]$. In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Komplexverbindungen, auch Oxokomplexe mit ungewöhnlichen Wertigkeitsstufen, dargestellt, ein Beweis dafür, daß auch auf präparativem Gebiet noch wertvolle neue Erkenntnisse gewonnen werden können. Von Bedeutung für die Stabilität der Verbindungen ist der Einfluß der Kationen. Nachdem die Verbindungen hergestellt worden sind, ist eine gründliche Untersuchung ihrer Struktur sowie die Bestimmung ihrer optischen, thermischen und anderer physikalischer Daten eine vordringliche Aufgabe.

Die nach der Meinung des Referenten wichtigsten neueren Entwicklungen auf dem Gebiet der Komplexverbindungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

⁴⁾ Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances; *J. Bjerrum*, *G. Schwarzenbach* u. *L. G. Sillén*, I (Organic Ligands), II (Inorganic Ligands). The Chemical Society, Burlington House, London W. 1.

1. Arbeiten über Reaktionsmechanismen und Stereochemie haben zu bestimmten Vorstellungen über die Reaktionen in wässrigen Lösungen von Komplexionen wie Substitutionsreaktionen, Isomerisierung und Racemisierung geführt, wobei die von Ingold zunächst für organische Reaktionen angegebene Klassifizierung sich auch hier als nützliches Prinzip erwiesen hat. In den nächsten Jahren ist vor allem eine genauere Kenntnis der bei diesen Reaktionen auftretenden Zwischenverbindungen zu erwarten.

2. Die Theorie des Kristallfeldes (Ligandenfeldes) hat für das Problem der Bindung in Komplexionen wesentliche Beiträge geliefert, insbesondere gestattet sie eine detaillierte Behandlung der Absorptionsspektren, des magnetischen Verhaltens sowie der Frage der Stabilität.

Daneben sollten auch die präparativen Fortschritte nicht vergessen werden, z. B. die Erschließung der Klasse der Cyclopentadienyl- und ähnlicher Verbindungen, wie die Darstellung des Di-benzolchroms. [VB 982]

Society of Dyers and Colourists. Recent Advances in the Colouring of Man-Made Fibres

18. bis 20. September 1957 in Buxton (England)

Die Vorträge dieser gut organisierten Diskussionstagung behandelten Fragen der Acrylfasern-Färbung, der Hochtemperatur-Färbungen, der physikalischen Textilchemie und der Synthese neuer Farbstoffe. Die Vorträge werden im „Journal of the Society of Dyers and Colourists“ veröffentlicht werden.

Aus den Vorträgen:

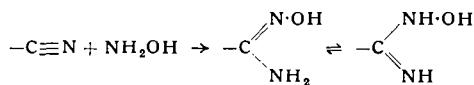
J. B. DICKEY, E. B. TOWNE, M. S. BLOOM, W. H. MOORE, B. H. SMITH Jr. und D. G. HEDBERG, Kingsport, Tennessee (USA): *Azofarbstoffe aus substituierten 2-Amino-thiophenen.*

Vortr. behandelte eine Reihe neuer, blauer und blau-grüner, für Celluloseacetat bestimmter Monoazofarbstoffe, die aus in 5-Stellung substituierten 2-Amino-3-nitrothiophenen und gebräuchlichen Kupplungskomponenten sowie aus in 5-Stellung durch NO_2 substituierten 2-Aminothiazolen und einfachen „Anilin“-Kupplungskomponenten hergestellt wurden.

Von praktischem Interesse sind das gute Aufziehvermögen auf Acetatfaser bei relativ niedrigen Temperaturen ($70-80^\circ\text{C}$), hohe Farbkraft, gute Sublimier- und Naßechtheiten sowie Ätzbarkeit und günstige Abendfarbe der Farbstoffe aus 2-Amino-3-nitro-5-acyl- (oder aroyl)-thiophenen. Die Herstellung des 2-Amino-3-nitro-5-acetylthiophens wurde von *Hurd* und *Kreuz* beschrieben¹⁾.

J. KACHOYAN und J. P. NIEDERHAUSER, Villers Saint-Paul (Frankreich): *New Method for the High-temperature Dyeing of Acrylic Fibres.*

Das bekannte Kupferionen-Verfahren zum Färben von Acrylfasern kann durch eine Verwendung von Metallkomplexfarbstoffen ersetzt werden. Dieses neue Verfahren arbeitet bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Hydroxylamin oder seinen Salzen. Hierbei soll die Nitrit-Gruppe in eine Oxim-Gruppe umgewandelt werden, die Metallatome über eine Chelat-Bildung anlagern kann.



Dieser Mechanismus und einige Nebenreaktionen wurden chemisch und infrarotspektroskopisch studiert. Die chemische Veränderung der Acryl-Fasern durch die Anlagerung des Hydroxylamins ist so stark, daß auch 2:1 Metallkomplexe mit guten Echtheitseigenschaften oder auch gewöhnliche saure Farbstoffe angelagert werden können.

K. MELDRUM und J. S. WARD, Manchester: *Gesichtspunkte des Färbens von Acryl-Fasern unter besonderer Berücksichtigung des Färbens von Courtelle® im Packsystem.*

Es wurde über die färberischen Eigenschaften und Praxiserfahrungen beim Färben der neuen Courtaulds-Faser, die sich infolge Vorhandenseins einer genügenden Menge saurer Gruppen im Polymerisat gegenüber basischen Farbstoffen günstig verhält, berichtet. Die Abhängigkeit des Aufziehens dieser Farbstoffe von Temperatur und pH -Wert des Färbebades wurde in Diagrammen wiedergegeben und die Bedeutung dieser Faktoren für die Kontrolle des praktischen Färbevorganges erörtert. Die zurückhaltende Wirkung kationischer Hilfsprodukte (Retarder DS (DuPont), Lissolamine A und Fixanol P (ICI)) wurde an zwei Farbstoffen gezeigt. Die Verwendung von Dispersionsfarbstoffen empfiehlt sich für helle und mittlere Farbtöne wegen guten Egalisierens und hoher Lichtechnik. Das thermoplastische Verhalten von Courtelle im Temperaturbereich von $50-100^\circ\text{C}$ verlangt besondere Maßnahmen beim Färben von loser Faser und Vorgespinsten in Packapparaten. Ein Modellapparat gestattet die Messung

der Kompression des Materials bei verschiedenen Temperaturen unter einer Gewichtsbelastung, die dem Druck zirkulierender Färbeflotten entspricht und liefert Anhaltspunkte für das zweckmäßige Packen in heiß-nassem Zustand im Packapparat und die Drosselung der Strömung beim Färben im Großen.

W. H. HINDLE, Alabama (USA): *The Union Dyeing of Acrylan-Wool Blends.*

Acrylan-Fasern, die zu 85 % aus Acrylnitril und zu 15 % aus anderen Monomeren hergestellt werden, lassen sich durch die 15 % Beimengungen nach den üblichen Färbeverfahren mit anionischen Farbstoffen anfärben. Auf diese Weise können auch Acrylan-Wollmischungen bei pH -Werten unter 3 gefärbt werden.

Die in diesem pH -Bereich schwierig zu erzielende gute Wollfärbung kann durch Zusätze von Polyäthylenoxyd-Produkten gemischt mit kationenaktiven Hilfsmitteln erreicht werden, wobei die kationenaktiven Verbindungen mit den Farbstoffen Komplexe bilden, die wiederum durch die nichtionogenen Zusätze dispergiert werden sollen.

G. H. LISTER, Bradford: *Das Färben von Acrylan und Wolle-Acrylan-Mischungen.*

Acrylan®, basisch modifizierte copolymeres Acrylnitril-Faser von Chemstrand Corp. (USA), wird für sich allein und zusammen mit Wolle (50:50) in Form der Vorgespinste auf das Verhalten beim Färben mit Wollfarbstoffen aus saurem Bade untersucht. Das Säurebindungsvermögen von Acrylan wird von pH 2,6 abwärts ausgeprägt und beträgt etwa 2 % H_2SO_4 . Von vier sauren Wollfarbstoffen (aus den bekannten nach Egalisierung eingeteilten Gruppen und der neutral ziehenden Metallkomplexgruppe) wurden die Aufziehkurven und die zur Durchfärbung des Querschnitts der Faser erforderlichen pH -Werte und Kochzeiten ermittelt. Niedriges pH (2,2-2) und lange Kochzeiten (1-3 h) sind nachteilig hinsichtlich des Egalisierens und der Schädigung der Wolle. Kationaktive Hilfsmittel erleichtern durch Zurückhaltung des Farbstoffes von der Wolle die gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes zwischen Acrylan und Wolle. Als Ergebnis umfangreicher Versuche wird für Acrylan-Wolle-Stückware eine schonende Färbemethode empfohlen, wobei 4 % Lyogen WA (Mischung aus nichtionogenem und kationaktivem Produkt) und 5 % Schwefelsäure dem verdünnten Bade zugesetzt, in 45 min zum Kochen getrieben und dann 1 h gekocht wird. Nach gleicher Methode, aber nur mit 3-4 % H_2SO_4 , können neutralziehende Metallkomplexfarbstoffe gefärbt werden.

W. LUCK, Ludwigshafen/Rh.: *The Mode of Action of Non-ionic Levelling Agents.*

Es kann gezeigt werden, daß der Färbemechanismus aus einer recht großen Zahl von miteinander gekoppelten Gleichgewichten besteht. Im Fall des Färbens von synthetischen Fasern wurden diese Gleichgewichte spektroskopisch näher studiert. Die Anlagerung der Farbstoffe an Perlon-Fasern hat gewisse Ähnlichkeiten mit der Anlagerung der Farbstoffe an nicht-ionogene Textilhilfsmittel. Das letztere Gleichgewicht wurde daher ausführlicher studiert. Äthoxylierte Alkohole lagern sich in recht großen Einheiten an je eine Farbstoffmoleköl an. Das Molgewicht dieser Hilfsmittelleinheiten – vermutlich Micellen – wurde mit einer spektroskopischen Methode bestimmt. Es ist stark pH abhängig.

Auf Grund der spektroskopisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten und der Diskussion der gekoppelten Gleichgewichte lassen sich die retardierende und die egalisierende Wirkung der nichtionogenen Textilhilfsmittel quantitativ erklären. Die Eigenassoziation der Farbstoffe wird durch die Hilfsmittelanlagerungsverbindungen reduziert. Bisherige Widersprüche in der Theorie der Hilfsmittel, die insbesondere aus Diffusionsmessungen gefolger wurden, können durch die neuen Erkenntnisse geordnet wer-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 2965 [1952].

den. Es kann außerdem spektroskopisch gezeigt werden, daß die nichtionogenen Textilhilfsmittel die Farbstoffausflockungen an Oberflächen unterbinden.

M. K. GOKHALE, L. PETERS und C. B. STEVENS, Leeds: Dyeing Hydrophobic Fibres in Solutions of Solvents.

Die Geschwindigkeit des Anfärbens von Cellulose-triacetat kann durch Zusätze von n-Butanol oder Benzylalkohol zum Färbebad erhöht werden. Der Einfluß der Konzentration des organischen Lösungsmittels und der Temperatur wurde näher untersucht. Spektroskopisch kann man die Aufnahme der Lösungsmittel durch die Triacetat-Fasern bestimmen.

E. A THERTON, D. A. DOWNEY und R. H. PETERS, Manchester: Some Observations on the Dyeing of Nylon with Mixtures of Acid Dyes.

Es wurde berechnet, unter welchen Bedingungen zwei Farbstoffe in einer Mischung gut gefärbt werden können. Maßgebend für die farberischen Eigenschaften sind die Diffusionskoeffizienten D_1 und D_2 der beiden Farbstoffe und die Änderung ihrer chemischen Potentiale $\Delta\mu_1$ und $\Delta\mu_2$. Zur Berechnung wird in der Fick'schen Diffusionsgleichung das Konzentrationsgefälle $\frac{\partial c_1}{\partial x}$ ersetzt durch $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Theta_{1,2}}{1 - \Theta_{1,2}} \right)$, wobei $\Theta_{1,2}$ das Verhältnis der vom Farbstoff besetzten Stellen zum Sättigungswert ist. Zwei Farbstoffe können gut zusammengefärbt werden, wenn während des ganzen Färbe-

zesses im Bad $\frac{c_1}{c_2} = \text{konstant}$ ist. Dies ist erfüllt, wenn $D_1 z_1 e^{-RT} = D_2 z_2 e^{-RT}$ ist; $z_{1,2}$ ist die Basizität der Farbstoffe. Es wird experimentell versucht, die Brauchbarkeit dieser Bedingungsgleichung zu beweisen.

H. W. PETERS und J. C. TURNER, Pontypool (England): Investigations into the Dyeing of Continuous-filament Nylon with Disperse and Anionic Dyes.

Ein egales Anfärben von Nylon wird durch chemische Ungleichmäßigkeiten (Gehalt an Amino-Endgruppen) und durch physikalische Ungleichmäßigkeiten (Kristallinität, Ordnungsgrad, Schwankungen im Faserdurchmesser und im Mattierungsgrad) gestört. Die chemischen Schwankungen beeinflussen die Kinetik und die Affinität der Farbstoffe, die physikalischen Unregelmäßigkeiten mehr die Kinetik allein. Der Grad der Störung ist stark farbstoff-abhängig. Die Egalität kann verbessert werden durch Hochteterminaturfärbungen, durch Zusatz von Quellmitteln wie Phenol oder Textilhilfsmitteln oder durch eine geeignete Klotztechnik.

A. S. FERN und W. F. LIQUORICE, Manchester: Das „Blitz“-Dämpfen von Küpendrucken auf Viscosezellwolle.

Das an sich als Colloresin-Verfahren bekannte, in neuerer Zeit von DuPont herausgestellte Küpendruckverfahren wurde unter Verwendung eines Labordämpfers aus 7,5 cm weitem Pyrexglasrohr im Hinblick auf Reduktionsausmaß, Reduktionsgeschwindigkeit, Affinität der Leukoverbindung und physikalische Form des Farbstoffes untersucht und festgestellt: Das Hydrosulf-Natronlauge-Reduktionssystem ist für die vollständige Reduktion aller Küpenfarbstoffe ausreichend, die maximale Fixation ist bei der überwiegenden Zahl der Küpenfarbstoffe in 20 sec Dämpfzeit erreichbar; die Affinität der Leukoverbindung hat Einfluß auf die Neigung zum Fließen während des Dämpfens; Feinverteilung und Einstellung (u.a. mit hygroskopischen Mitteln höheren Mol.-Gew.) verdienen Berücksichtigung. Als Verdickung für die Druckfarben hat sich Gum Gatto (Johanniskernmehl) kombiniert mit Stärke und Zusatz von Natriumalginat für Flächendrucke (in diesem Falle Zusatz von Natriumhexametaphosphat erforderlich) bewährt. Emulsionsverdickung, wie im Savagraph-Verfahren (Du Pont) verwendet, ergab gegenüber der wäßrigen Verdickung keine besonderen Vorteile. Ein modifiziertes Verfahren, wobei das Reduktionsmittel Thioharnstoffdioxyd, in der Küpendruckfarbe und die Natronlauge im Klotzbad angewandt werden, läßt die Verwendung dieser Klotz-Dämpf-Technik für den Äztartikel und für Mehrfarbendrucke, die neben Küpenfarbstoffen unlösliche Azofarbstoffe oder mit der Faser reagierende Farbstoffe enthalten, zu.

H. B. HALLOWS und H. A. TURNER, Manchester: The Migration of Dyes in the Fibre-substance during Steaming.

Die Färbevorgänge beim Bedrucken von Cellulose und von Celluloseacetat wurden mit Mikrotomsehnen an Folien studiert. Die Versuche zeigen die Bedeutung der Farbstoffdiffusion in der Faser und in der Druckpaste während des Dämpfens. Mit dieser Technik lassen sich auch Desorptionsversuche, Farbstoffwanderun-

gen von Folie zu Folie oder der Einfluß verschiedener Zusätze studieren. Farbstoffumschläge in den Folien durch tautomere Umlagerungen der Farbstoffe werden beobachtet. Zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffdiffusion wurde ein lichtelektrisches Mikrophotometer gebaut.

S. NOMURA und K. TANABE, Osaka: Die Färbung von Vinylon®.

Ausgehend vom Herstellungsverfahren für Polyvinylalkohol-Faser („Vinylon“) mit den Stufen: Spinnen, Strecken, Hitzebehandlung und Acetalisierung (Formalisierung), wurde der Einfluß der Orientierung, der Kristallinität und der Acetalisierung auf die Anfärbarkeit mit substantivem Violett (Colour Index Direct Violett 51) untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen Zusammenhänge zwischen Farbstoffabsorption und Grad der Formalisierung für das in Lösung und in Faserform formalisierte Polymerat, ferner für die hitzebehandelte und die gestreckte Faser, wobei die Bedingungen der Formalisierung, der Hitzebehandlung sowie das Verzugverhältnis beim Strecken der Faser stark zum Ausdruck kommen. Danach ist die Anfärbarkeit durch die „Geschichte“ der Polyvinylalkohol-Faser, d. h. durch die Orientierung, Kristallinität ebenso wie durch die Verteilung der von der Formalisierung resultierenden Acetal-Gruppen im amorphen Gebiet bestimmt.

J. A. FOWLER und C. PRESTON, Blackley-Manchester: The Application of Reactive Dyes to Viscose Rayon.

Es wurde über die neue Farbstoffklasse der kaltfärbenden Procion-Marken® berichtet. Diese Farbstoffe bestehen aus der organischen Farbstoffkomponente R, an die ein Substituent X mit reaktionsfähigem Chlor und eine Sulfosäure-Gruppe S angelagert wurde. Die Cellulose-Färbung läuft dann nach dem Schema ab:



Diese Reaktion findet unter alkalischen Bedingungen statt. Alkali wird zweckmäßig nach einer gewissen Diffusion des Farbstoffes in die Faser zugesetzt. Dadurch wird vermieden, daß eine ähnliche Reaktion wie (1) mit $H \cdot O \cdot H$ zu stark stört. Für jeden Farbstoff existiert ein pH -Bereich mit optimalen Bedingungen, was beim Färben mit Farbstoffmischungen beachtet werden muß.

H. R. HADFIELD und R. BROADHURST, Manchester: Die Hochtemperatur-Dispersionsfärbung von Terylene-Polyesterfaser.

Es wurde das farberische Verhalten eines rasch und eines langsam diffundierenden Farbstoffes (Colour Index Disperse Orange 3 und 13) verglichen. Entsprechend der langsameren Diffusion ist bei Orange 13 die durch Temperaturerhöhung bis 140°C bei einstündiger Färbezeit bewirkte Steigerung der Farbstoffaufnahme ausgeprägter. Aufziehkurven über dem Temperaturbereich von $85^{\circ} - 140^{\circ}\text{C}$ zeigen, daß zwar bei Anwendung hoher Farbstoffmenge auch der rasch diffundierende Farbstoff bis zu 140°C zunehmend erschöpft wird, diese Steigerung aber nur bei dem langsam diffundierenden Farbstoff, dessen Erschöpfung auch in geringerer Farbtiefe über 115°C liegende Temperaturen erfordert, praktische Bedeutung hat. Da zudem das Egalisieren des langsam diffundierenden Typs selbst bei 140°C noch zurücksteht, wird als Kompromiß zwischen farberischem Verhalten und den mechanischen Eigenschaften der verfügbaren Apparate sowie den Faser-eigenschaften eine optimale Temperatur von 130°C für die aus Echtheitsgründen benötigten schwer diffundierenden Farbstoffe vorgeschlagen.

J. FOWLER und K. WALSH, Leek/Staffordshire: Praktische Gesichtspunkte der Hochtemperaturfärbung von Garnen aus künstlichen Endlosfäden.

Auf der Basis von Praxiserfahrungen wurde zunächst das mechanische Prinzip der Hochtemperaturfärbearrappare mit Zentri-fugalpumpe für Spinnkuchen, Kreuzspulen und Stranggarn beschrieben und die Ausstattung der Anlage mit Strömungsmesser und automatisch arbeitenden Vorrichtungen für die Temperatur/Zeit-Steuerung und den Strömungswechsel besonders empfohlen. Die Betriebskosten liegen wegen des erhöhten Dampfverbrauchs bei Hochtemperaturfärbung beträchtlich höher (Mehrverbrauch ca. 80 % bei Färbe temperatur von 127°C gegenüber 100°C): Bei Viscosereyon liegt der Vorteil der Hochtemperaturfärbung im leichteren Egalisieren der „Class C“-Farbstoffe (vgl. A, B, C-Klassifizierung der Direktfarbstoffe durch die Soc. of Dyers a. Colourists). Das Egalisieren wird auch bei Endlos-Nylon gefördert, wenn auch die Praxis die Behauptung, daß Faseraffinitätsunterschiede gegenüber Säure- und Metallkomplexfarbstoffen ausgeglichen werden, nicht bestätigt fand. Die größte Bedeutung hat das Hochtemperaturverfahren für Terylene.

H. R. HADFIELD und H. SEAMAN, Manchester: *Das Färben von Nylon mit Säure- und Chromfarbstoffen bei hohen Temperaturen.*

Da exakte Unterlagen über das Verhalten von Säurefarbstoffen gegenüber Nylon (endlos) oberhalb 100 °C bisher fehlten, wurde die Beständigkeit der ICI-Säurefarbstoffe bei 130 °C geprüft. Das Egalisiervermögen, ausgedrückt in

$$\% = \frac{\text{Farbstoff auf ausegalisierter Probe}}{\text{Farbstoff auf Ausgangsfärbung}} \cdot 100,$$

wurde bei 95 °C, 110 °C und 130 °C und bei verschiedenen Er-

schöpfungsgraden des Färbebades (gesteuert durch die pH-Einstellung) bestimmt, wobei sich ergab, daß Temperaturen über 100 °C das Egalisieren stark fördern, vorausgesetzt, daß die Erschöpfung des Bades 80–90 % beträgt. Weitere Versuche zeigten, daß physikalische Unregelmäßigkeiten in Nylon-Geweben bei 130 °C und einem Erschöpfungsgrad von ca. 80 % ausgeglichen werden können. Ferner wurde der Grad der Zersetzung von Chromierungsfarbstoffen in Lösung bei 100 °C, 120 °C und 130 °C sowie beim Färben von Nylon bei 95 °C und 130 °C bestimmt. Die Chromierung mit Kaliumbichromat geht bei 130 °C erheblich schneller vor sich als bei 95 °C. [VB 975]

Fortschritte der ^{14}C -Altersbestimmung

Anfang September 1957 tagten die ^{14}C -Datiierungs-Laboratorien in Madrid. Den äußeren Rahmen des Erfahrungsaustausches bildete der V. Kongreß der Internationalen Quartärvereinigung. Eine Anzahl von Referaten gab einen guten Überblick über apparative Neuerungen, methodische Fragen und neue Ergebnisse der ^{14}C -Analyse. Die ursprüngliche Meßmethode, bei der der zu messende Kohlenstoff auf die Innenwand eines Geigerzählers gebracht wurde, ist nunmehr völlig verdrängt von Methoden, bei denen der Kohlenstoff als Gas in ein Zählrohr gefüllt wird. CO_2 , C_2H_2 , CH_4 sind die gebräuchlichen Gase, geordnet nach der Häufigkeit, mit der sie heute verwendet werden. Große Zählrohre und hoher Gasdruck geben eine hohe ^{14}C -Zählrate. Den Nulleffekt konnte man durch besonders ausgewählte Zählrohr-Baustoffe, z. B. Quarz (de Vries, Groningen) und spezielle Strahlungsabschirmung oder durch besondere Zählrohrbauweise (Oeschger, Bern) entscheidend erniedrigen, so daß man nun auch Proben datieren kann, die 40 bis 50000 Jahre alt sind. In Groningen und Amsterdam laufen Versuche, die unter Isotopenanreicherung die Reichweite sogar bis auf 70000 Jahre ausdehnen werden.

In den neu erschlossenen Altersbereichen beträgt der ^{14}C -Gehalt nur noch ein Tausendstel oder sogar Zehntausendstel des Anfangsgehaltes, so daß die Verunreinigung mit Spuren jungen Materials schon eine ernste Gefahr darstellt. Es sind jedoch besonders in Groningen Methoden entwickelt worden, die es in vielen Fällen gestatten, die eingedrungenen Verunreinigungen, vor allem Humusstoffe, wieder zu entfernen. Und selbst wenn man in diesem Altersbereich stets wird einwenden können, daß eine einzelne Datierung durch Verunreinigung fälschlicherweise vielleicht doch verjüngt sei, eine Fälschung nach der anderen Seite ist immerhin völlig ausgeschlossen, so daß man die Datierung mindestens als terminus ante quem gelten lassen muß. Dies allein wäre schon sehr wertvoll, da man gerade in diesem für die Eiszeitforschung außerordentlich wichtigen Altersbereich sonst über keine zuverlässige Datierungsmöglichkeit verfügt.

Als bisherige Datierungsergebnisse schälen sich innerhalb der letzten Vereisung (Würm) bereits zwei wärmere Phasen (Interstadiale) deutlich heraus, die jüngere vor etwa 26000 Jahren, während alle einwandfreien Proben aus der letzten Zwischeneiszeit älter sind als 50000 Jahre und daher im Augenblick mit der ^{14}C -Methode noch nicht erfaßt werden können (Meßergebnisse von de Vries, Groningen, und übereinstimmend zum Teil von Tauber, Kopenhagen).

Über gute Erfahrungen mit der Datierung von postglazialem Hochmoortorf berichteten Willis (Cambridge) und Münnich (Heidelberg). Es werden jetzt systematisch in mehreren Laboratorien Datierungen charakteristischer Ausschläge des Pollenspektrums, meist in Torschichten, vorgenommen, so daß man binnen kurzem für die einzelnen Pollenzonen verlässliche Alterszahlen angeben kann. Zeuner (London) berichtete demgegenüber über Datierungen aus Gebieten mit aridem Klima, wo die Auswahl und Vorbehandlung der Proben wegen der extremen Verhältnisse besonderer Aufmerksamkeit bedarf.

Oestlund (Stockholm) wies auf die Notwendigkeit hin, die ^{14}C -Analyse jeweils durch eine ^{13}C -Analyse zu ergänzen; bekanntlich

können dadurch individuelle Unterschiede in der Isotopen trennung bei der Assimilation oder beim Abbau von Kohlenstoff-Verbindungen korrigiert werden. Die Korrekturen betragen i. allg. etwa 50 Jahre, können aber gelegentlich auch ein mehrfaches ausmachen. Suess (La Jolla) gab einen Überblick über weitere Pläne des ozeanographischen Instituts der Scripps Institution, Meeresspiegel schwankungen zu datieren, und vor allem die Mischungsvorgänge im Ozean zu untersuchen. Über ^{14}C -Messungen an Kalk in Süßwasser berichtete Münnich (Heidelberg).

Auf der technischen Seite gab ein Vortrag von Funt (Winnipeg) einen Eindruck vom Stand einer anderen Methode der ^{14}C -Messung, nämlich der Szintillationszählung in organischen Flüssigkeiten. Für routinemäßige Altersbestimmung ist dieses Verfahren bisher noch kaum verwendet worden. Zwar kann man in der Meßzelle unschwer viel Kohlenstoff aus der Probe unterbringen und große Zählraten erreichen, aber die Herstellung einer geeigneten Flüssigkeit (z. B. Toluol) ist recht mühsam. Die darzustellende organische Flüssigkeit, die den Kohlenstoff der untersuchten Probe enthält und in der ein Leuchtstoff (z. B. Terphenyl) aufgelöst wird, darf die Lichtausbeute möglichst nicht beeinträchtigen; das tun aber die meisten einfach herzustellenden Stoffe. Durch verbesserte Typen von Photomultipliern und andere technische Fortschritte ist es möglich, auch mit geringerer Lichtausbeute noch auszukommen. Man kann daher z. B. mit dem wesentlich leichter darstellbaren Methanol arbeiten.

Eine sehr interessante Möglichkeit, den Kohlenstoff in die Szintillationsflüssigkeit zu bringen, zeigte Barendsen (Groningen und Yale). Er friert das zu messende CO_2 in die aus inaktivem Toluol bestehende Szintillationslösung ein; das beim Auftauen entstehende flüssige CO_2 löst sich darin. So ist es immerhin möglich, etwa 20 % CO_2 in der Flüssigkeit ohne zu große Beeinträchtigung der Lichtausbeute unterzubringen.

Obwohl die zur Datierung heute meist angewandten Gaszählmethoden in ihrer ganzen Meßvorbereitung unter Ausschluß atmosphärischer Luft arbeiten, unterliegen Laboratorien in der Nähe von Atom bombenversuchsfeldern doch erschweren Arbeitsbedingungen. Burlingame und Keller (Colorado) berichteten über ein Luftfiltersystem, das dort schon seit einigen Jahren in Betrieb ist. Dieses Filtersystem hält die Luftradioaktivität siebenschaliger weitgehend aus dem Laboratorium überhaupt fern und hat sich gut bewährt.

Schließlich sei eine Mitteilung von de Vries (Groningen) erwähnt, welche zeigt, daß die Wirkung von Versuchsexplorationen sich nun auch im ^{14}C -Gehalt der Atmosphäre recht deutlich macht. Im Juni 1957 hatte das Fleisch von Weinbergschnecken einen um 5 % höheren ^{14}C -Gehalt als das Fleisch von Schnecken am selben Ort im November 1953. Die Schalen hinken im ^{14}C -Gehalt etwas nach. Bei Pflanzen und der Atmosphäre selbst dürfte dagegen der Unterschied infolge des relativ steilen Anstiegs noch etwas größer sein. Zwar bedeuten diese Veränderungen für die ^{14}C -Altersbestimmung keine Beeinträchtigung, sie sind jedoch als Tatsache bemerkenswert. Die Verdünnung des ^{14}C -Gehaltes durch Stein Kohlenverbrennung wird also in neuester Zeit durch ^{14}C von Atom bomben bereits überkompensiert. [VB 979]

Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft

2. bis 8. September 1957 in Bremen

Aus den Vorträgen:

D. SAUERBECK, Bonn: *Ergebnisse von Düngungsversuchen mit Molybdän.*

Zur Heilung der „Klemmherzen“ (whiptail) beim Blumenkohl wird häufig mit Mo gedüngt. Die in der Praxis gegebenen Mengen betragen bis zu 4 kg Na-Molybdat/ha. Da der Mo-Bedarf der Pflanzen jedoch nur sehr gering ist, verbleibt der überwiegende Teil im Boden und kann den Mo-Gehalt der Folgekulturen beeinflussen. In Gefäßversuchen wurde die Wirkung einer Gabe von

1 und 4 kg Na-Molybdat/ha auf die Mo-Gehalte verschiedener, nacheinander angebauter Pflanzen geprüft. Dabei bestätigte sich, daß auch die Folgekulturen erheblich höhere Gehalte aufwiesen, besonders bei der starken Mo-Gabe. Bei Bohnen stiegen die Mo-Gehalte sogar noch in 4. Tracht sehr stark an. Die Aufnahme geschah sozusagen passiv in der Weise, daß das Molybdän beider Gaben zu einem ungefähr gleichen Prozentsatz aufgenommen wurde.

Da einerseits diese Folgen höherer Mo-Gaben nicht ganz unbedenklich, andererseits solche Mengen auch gar nicht erforderlich

sind, wird empfohlen, an Stelle der Bodendüngung eine „gezielte“ Mo-Therapie treten zu lassen. Beim Blumenkohl z. B. wäre dies die schon bewährte Mo-Behandlung bereits im Saatbett, bzw. eine Spritzung. Auch sehr geringe Düngegaben unter 500 g/ha führen gewöhnlich schon zum Erfolg. Mo-Mangel ist in der Regel nur eine Folgeerscheinung von Kalkmangel. Der Kalkung, als dem „natürlicheren“ Mittel, ist daher in solchen Fällen der Vorzug zu geben.

W. TEPE, Geisenheim: *Die Kinetik der Bodenionen gemessen an Ionenaustauschern.*

Die Nährstoffe, die von den kurzlebigen Wurzelhaaren aus dem Boden aufgenommen werden, müssen Wege zurücklegen, die, gemessen an der Ionengröße, bis 10 Mill. mal größer sein können als deren Radien. Die Aufnahme der Elektrolyte stellt einen Ionenaustausch zwischen Wurzelhaar und Boden dar. Die von der Pflanze abdissoziierenden Ionen (H^+ und HCO_3^-) haben drei Aufgaben: 1. Den Eintausch der Bodenionen durch die Membranen der Wurzelhaare zu ermöglichen. 2. In der Bodenlösung dienen sie als Ionenleiter. 3. Im Boden sollen sie die adsorptiv gebundenen Ionen durch Umtausch auslösen und unlösliche Elektrolytverbindungen löslich und damit beweglich machen.

In Anlehnung an diesen Vorgang wurden Ionenaustauscher-Einheiten in den Boden gebracht. Sie bestehen aus einem einseitig verschlossenen Dialyserschlauch ($\varnothing 18$ mm) der mit einem Gemisch eines Kationenaustauschers in der H-Form und eines Anionenaustauschers in der HCO_3^- -Form gefüllt ist. Diese Einheit bleibt ein bis zwei Tage im Boden. Die von der Austauscher-Einheit adsorbierten Bodenionen werden anschließend mit einer starken Säure zurückgetauscht und analysiert. Sie geben die Nährstoffleistung des Bodens wieder.

Durch gestaffelte Gaben des Bodens um die Austauscher-Einheiten (3–50 mm Schichtdicke) gelang es, die Wegstrecken zu ermitteln, die die Bodenionen während eines Tages zurückzulegen vermögen. Gemessen wurde bei voller Wassersättigung des Bodens. Es ergab sich:

1. Die Eintauschzonen der Elemente sind unterschiedlich ($P = 1-10$ mm [häufigster Wert 2,5 mm]; $Ca, Mg, Mn = 1-15$ mm [5 mm]; $K, Na = 1-15$ mm [7,5 mm]). Bei Ca, Mg, Mn, K und Na handelt es sich um ausgelöste Haftionen von Bodenkolloiden. Gelöste Salze der Bodenlösung können aus bis zu 50 mm Entfernung stammen. Bis 50 mm Abstand beeinflusst also in den Versuchen die Bodenlösung die Eintauschhöhe der Ionen).

2. Die Eintauschzonen der Elemente variieren bei den verschiedenen Böden.

3. Die Stärke der Eintauschzone ist abhängig von der Konzentration der Bodenionen, dem Kolloidgehalt des Bodens und dem Elektrolytgehalt in der Bodenlösung sowie Bodentemperatur und Wassergehalt.

Durch Vergleich mit pflanzenphysiologischen Werten konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Die Austauscherwerte geben gute Vergleichszahlen über das Nährstoffverhältnis, wie es die Pflanzen im Boden antreffen.

W. CERATZKI, Braunschweig-Völkenrode: *Die Wirkung von Bodenverbesserungsmitteln auf die Verkrustung des Bodens und den Pflanzenertrag.*

Die Bodenverbesserungsmittel „In“® (BASF) und „Rohagit“® (Röhm & Haas) erwiesen sich als sehr wirksam bei der Bekämpfung der winterlichen Bodenverschlämungen. Dies zeigten u. a. die Messung der Krümelstabilität und des Porenvolumens. Mengen von 300 kg/ha genügten für einen ausreichenden Oberflächenschutz. Die Ertragsermittlungen ergaben für die Behandlung mit 300 kg/ha „In“ Mehrerträge von 6,1% im ersten, 8,8% im zweiten und –1,1% im dritten Versuchsjahr.

Außerdem wurde in Kleinstparzellen die Wirkung verschiedener organischer und anorganischer Mittel auf die Krümelbeständigkeit, das Porenvolumen und die Schlagfestigkeit des Bodens geprüft. Außer bei „In“ und „Rohagit“ konnten Verbesserungen nicht nur bei Branntkalk, sondern auch bei „Flotal“ (Agricultura) sowie Kaliwasserglas und kolloidalen Kieselsäure festgestellt werden. Alle drei Untersuchungsverfahren zeigten die Bodenverbesserung gleich gut an, doch reagierten die Krümelstabilität und die Schlagfestigkeit empfindlicher als das Porenvolumen.

F. LUDWIEG, Göttingen: *Entstehungsbedingungen und Vorkommen der Eisenoxyhydrate im Boden und ihr Einfluß auf die Bodenfarbe.*

Das bei der Verwitterung im Boden freiwerdende Eisen wird vorwiegend als Oxyhydrat ausgefällt. Das beruht auf dem sehr niedrigen Löslichkeitsprodukt von Eisen(III)- und Hydroxyl-Ionen, es beträgt 10^{-38} . Die Eisenoxyhydrate besitzen je nach den Ausfällungsbedingungen charakteristische Farben, die durch die unterschiedliche Kristallstruktur bedingt sind. Nachgewiesen wurden

als Neubildungen im Boden Hämatit, Goethit, Lepidokrokit und amorphe Eisenoxyhydrate. Letztere sind braun gefärbt (Farbe der Braunerden), während der kristalline Hämatit ($\alpha-Fe_2O_3$) dem Boden eine rote Farbe (tropische Roterden) verleiht und Lepidokrokit ($\gamma-FeOOH$) in feiner Verteilung eine rostbraune Farbe hervorruft.

Die Farbe der Roterden, die sich unter den rezenten klimatischen Bedingungen nur in tropischen und subtropischen Gebieten bilden, ist darauf zurückzuführen, daß erhöhte Temperaturen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Bedingungen, die Kristallisation amorpher Eisenoxyhydrate zum Hämatit begünstigen, während in den kühleren Gebieten die im Boden entstandenen Eisenoxyhydrate amorph bleiben. Daher überwiegen bei uns braune Bodenfarben. Von den amorphen Eisenoxyhydraten absorbierte Phosphat-Ionen wirken zusätzlich verzögernd auf die Alterung zu kristallinen Formen.

Der rostbraun färbende Lepidokrokit kann sich im Boden (wie im Labor) nur in Gegenwart von Eisen(II)-ionen, also unter reduzierenden Bedingungen bilden. Er ist in den staunassen und vom Grundwasser beeinflußten Böden, die vorübergehend unter Sauerstoff-Mangel leiden, nachgewiesen worden.

B. ULRICH, Göttingen: *Komplexbildung und Chelat-Bindung als Ursachen für die Verlagerung des Eisens unter dem Einfluß der organischen Substanz.*

Es wird ein Weg zur Ermittlung der Chelatbindungs Kapazität für Eisen von Bodenextrakten (organischen Stoffgemischen) beschrieben. Prinzip der Methode ist die Auflösung eines schwerlöslichen Salzes (Strengit, $FePO_4 \cdot 2H_2O$) durch Komplexbildung bei $pH 7$. Wasserextrakte aus sauren Humusauflagen mit einem C-Gehalt von 1 g/l können unter diesen Bedingungen dieselbe Löslichkeitssteigerung bewirken wie eine 10^{-2} m-Lösung von Äthylendiamintetraacetat. Auch Huminsäuren können als Chelatbildner auftreten und in ihrer Wirkung eine 10^{-2} m-Lösung des Reagens noch übertreffen. Die Eisenchelate der Huminsäuren sind bei $pH 7$ wasserlöslich, sie sind im sauren Bereich ($pH \sim 2$) instabil und zerfallen unter Bildung der Protonenkomplexe der Huminsäuren. Die Bedeutung der Chelatisierung von Fe-Ionen durch Humusbestandteile für die Ausbildung einiger Bodentypen wird diskutiert. [VB 987]

Internationaler Gerbereichemiker-Kongreß

15. bis 20. September 1957 in Rom

Im Gegensatz zu früheren Kongressen dieser Art wurde in Rom hauptsächlich über gerbereitechnologische Themen verhandelt. Ein ganztägiges „Symposium“ über Probleme der Lederherstellung sollte die in den verschiedenen Ländern erzielten Fortschritte, aber auch die noch ungelösten technischen Probleme beleuchten. Auch die Einzelvorträge freier Themenwahl – an ihnen beteiligten sich Vertreter von 13 Ländern – waren in erster Linie praktisch-technischen Fragestellungen gewidmet.

Aus den Vorträgen:

J. B. SPEAKMAN, Leeds: *Die Reaktivität des Keratins.*

Wie bei der Seide, so sind auch in Keratin, also z. B. in der Wollfaser, die Aminosäuren mit kurzer Seitenkette in denjenigen Teilen konzentriert, die eine kristalline Struktur aufweisen, während die amorphen Teile der Fasern von Aminosäuren mit längeren Seitenketten (z. B. Tyrosin, Lysin, Arginin) gebildet werden. Durch Bestimmen von Wasseraufsaugungsisothermen nach Hallwood-Horrobin läßt sich das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Phase bestimmen. Eine andere Methode hierfür ist das Feststellen der Gewichtserhöhung eines Wollmusters, wenn man es einer mit D_2O gesättigten Atmosphäre an Stelle feuchter Luft aussetzt.

Bei Versuchen, die technischen Eigenschaften der Wollfaser zu verbessern, haben sich quervernetzende Reagenzien wie Formaldehyd und Di-epoxyd nicht bewährt, wahrscheinlich deswegen, weil eine einfache Quervernetzung in den amorphen Phasen wenig wirksam ist, um die Faserfestigkeit, das Dehnungsverhalten, den Abnutzungswiderstand usw. zu beeinflussen. Besser sind Verfahren bei denen in der amorphen Phase Polymerisate gebildet werden, z. B. durch Einverleiben von Monomeren, die im Inneren der Faserstruktur auspolymerisieren können. Analoge Verfahren sollten nach Ansicht des Vortr. auch bei der Lederfabrikation erfolgreich sein.

T. WHITE, Harpenden (England): *Gerbstoffe und Phenole des Quebrachoholzes, ihre Entwicklung und gegenseitige Beziehung.*

Der technisch immer noch bedeutungsvollste Pflanzengerbstoff ist der Quebrachoholzextrakt, der durch Extraktion des Hartholzes der Bäume *Schinopsis Balansae* und *Schinopsis Lorentzii* gewon-

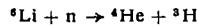
nen wird. Durch Untersuchung von Extrakten, die im Laboratorium aus Blättern, Zweigen sowie verschiedenen Rinden- und Holzschichten dieser Bäume hergestellt wurden, ließ sich die Bildung des technisch nur aus dem Kernholz zu gewinnenden Gerbstoffs verfolgen. Die Extrakte der einzelnen Pflanzenteile wurden papierchromatographisch aufgearbeitet; die meisten Komponenten dieser Gerbstoffgemische konnten identifiziert werden. Es wurde gefunden, daß in den Blättern der Quebrachobäume Gerbstoffe vom Tannin-Typ, sog. hydrolysierbare Gerbstoffe, vorliegen, die von dort in das Cambium der Gerbstoffrinde gelangen, um daselbst in nichthydrolysierbare Gerbstoffe vom Catechin-Typ umgewandelt zu werden.

R. BORASKY, Washington: *Die Reaktivität des Kollagens gegenüber Metallsalzen.*

Kollagenfibrillen wurden mit verschiedenen Metallsalzen, darunter auch Uran- und Plutonium-Verbindungen behandelt und anschließend im Elektronenmikroskop untersucht. Das Zustandekommen einer Kollagen-Metallsalzverbindung ließ sich an einer Verstärkung der bekannten Querstreifung des Kollagens bei elektronenmikroskopischer Auflösung feststellen. Vortr. wertete seine Ergebnisse im Hinblick auf die Mineralgerbung aus und kam zu der überraschenden (in der Diskussion angezweifelten) Schlussfolgerung, daß bei der Chrom-Gerbung nur anionische Chrom-Komplexe gerbaktiv sind. [VB 985]

Rundschau

Viereckige Hohlräume in bestrahlten Lithiumfluorid-Kristallen beschreibt *P. Senio*. Wenn man Lithiumfluorid mit Neutronen bestrahlkt, so bilden sich nach

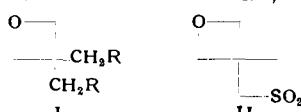


Helium und Tritium, die bei niedriger Bestrahlungstemperatur im Kristall fein verteilt bleiben. Es wurden Neutronenströme von $1 \cdot 10^{17}$ und $3 \cdot 10^{18}$ Neutronen/cm² bei 30 °C verwendet. Beim Erwärmen auf über 660 °C bilden sich Hohlräume im Kristall, die eine ganz ungewöhnliche rechteckige Form besitzen. Sie haben Seitenlängen von 0,01 bis 0,02 mm (in der 001 bzw. 100-Ebene) und zeigen beim Entstehen leuchtende Interferenzfarben, was beweist, daß ihre Dicke von der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, maximal aber 0,002 mm ist. Durch längeres Erhitzen auf 726 °C vergrößert sich die Kantenlänge linear mit der Erhitzungsdauer, die Interferenzfarben verschwinden. Erhitzt man 15 h auf 820 °C, so runden sich die Ecken ab und kurz unterhalb des Schmelzpunktes (842 °C) erscheinen die Hohlräume sphärisch. (Science [Washington] 126, 208 [1957]). — Eb. (Rd 889)

Feldspate zeigen nach Berühren mit der Hand Fluoreszenz, die durch gelindes Erhitzen verstärkt wird und durch Glühen nicht entfernt werden kann und die, wie Untersuchungen von *K. Przibram* ergaben, aus den oberen Hornhautschichten stammt. Es wurde das Fluoreszenzverhalten von Hornhaut direkt untersucht. Dazu wurden kleine Hornhautstücke in einem Glasröhrchen geschichtet und dieses auf den Boden eines elektrischen Ofens 1 min bei 300 °C bzw. 15 sec bei 500 °C gestellt. Die untersten am stärksten erhitzen Stückchen waren rotbraun verfärbt, die darüberliegenden heller und die obersten fast unverfärbt. Vor der Analyse-
lampe (365 m μ) zeigten die obersten normale weißblaue Fluoreszenz, die nächsten verstärkte normale Fluoreszenz, die untersten ein Fluoreszenzlicht, das über Gelb nach Tieforangerot ging, was von der Absorption durch die Verfärbung herrührt. Aus den erhitzen Hornhautstückchen lässt sich ein ebenfalls stark blau fluoreszierender Extrakt gewinnen. (Naturwissenschaften 44, 393 [1957]). — Eb. (Rd 888)

Die photometrische Bestimmung kleiner Mengen Chlorid gelingt nach *J. E. Barney* II und *R. J. Bertolacini* mit Hg(II) -chloranilat. Aus dem, in einem Gemisch gleicher Volumteile salpetersaurer wässriger Probelösung und Methylcellosolve fast unlöslichen Hg(II) -chloranilat wird durch solche Anionen, die mit Hg^{2+} wenig dissozierte Verbindungen bilden, wie Cl^- , Br^- , J^- usw., eine entsprechende Menge Chloranilsäure freigesetzt, welche die Lösung mehr oder weniger tief rot färbt. Kationen, die ähnlich wie Hg reagieren und daher stören würden, können vor der Reaktion weitgehend durch Austauscher entfernt werden. Beim Arbeiten mit 1 cm-Küvetten kann die Probelösung 20–200 $\mu\text{g Cl}^-/\text{ml}$ enthalten. (Analytic. Chem. 29, 1187 [1957]). — Bd. (Rd 882)

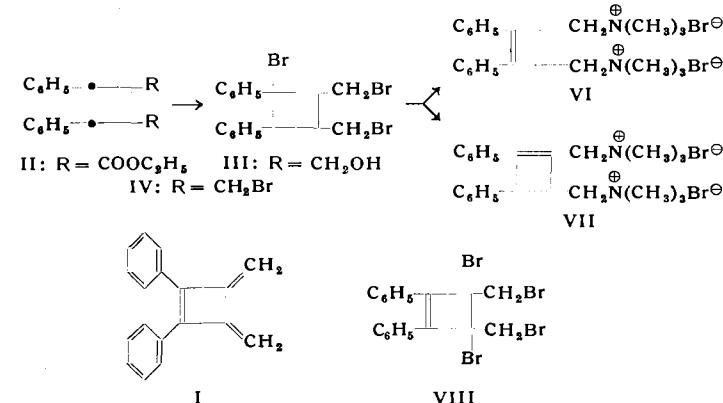
Interessante Derivate von Trimethylenoxyd synthetisierte *T. W. Campbell*. Die auffallend labilen Halogenatome des leicht zugänglichen 3,3-Bis-chlormethylenoxetans (*I*, R = Cl) sind unter milden Bedingungen, meist in siedendem Alkohol, durch nucleophile



Ionen, wie Jodid, Cyanid, Thiosulfat, Rhodanid, Thiophenolat usw. ersetzbar, wobei in guter Ausbeute Mono- und Disubstitutionsprodukte erhalten werden können. NH_3 und Amine werden ohne Störung des Oxetan-Rings alkiliert. Sulfid-Ion gibt 2-Oxa-6-thiaspiroheptan, das mit Peroxyd ein neuartiges Sulfon (II) liefert. (Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1957). — Ma. (Ra 849).

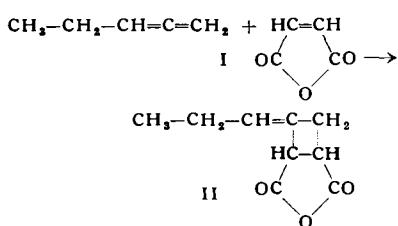
Ein Verfahren zur direkten Einführung der Diazonium-Gruppe in den aromatischen Kern beschreibt J. M. Tedder. Aromaten mit aktivierenden Gruppen werden in wäßrig-äthanolischer Lösung mit HCl und überschüssigem Äthylnitrit bzw. in Nitrobenzol mit NaNO_2 und überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Die Ausbeuten an Diazoniumsalz betragen: Phenol 80 %, m-Kresol 45 %, Anisol 48 %, Mesitylen 78 %, m-Xylool 43 %. Mit Toluol, Benzol und allen Aromaten mit desaktivierenden Gruppen erhält man schlechte Ausbeuten, die sich jedoch durch Verwendung von HgSO_4 als Katalysator erhöhen lassen: Benzolsulfinsäure 20 %, p-Toluolsulfinsäure 53 %, p-Toluylsäure 21 %, α -Naphthoësäure 20 %, p-Nitroanisol 74 %, p-Nitrotoluol 37 %. (Tetrahedron 1, 270 [1957]). - Hg. (Rd 817)

Synthese des Diphenyl-dimethylen-cyclobuten (I), des ungesättigtesten, bisher bekannten 4-Ringkohlenwasserstoffes, gelang A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald: Diäthyl- β -truxinat (II) wurde mit LiAlH_4 zum entspr. Glykol III, $\text{Fp } 110^\circ\text{C}$, reduziert. Mit PBr_3 entstand daraus das Dibromid IV, $\text{Fp } 95^\circ\text{C}$, das mit N-Bromsuccinimid glatt das Tribromid V bildet, $\text{Fp } 105^\circ\text{C}$. Mit Trimethylamin wurde dann gleichzeitig HBr abgespalten und das



Brom verdrängt, VI, Fp 185 °C und VII, Fp 200 °C, die auf Grund ihrer verschiedenen CH_2Cl_2 -Löslichkeit getrennt wurden. Beide bis-quaternären Salze bilden beim Hofmann-Abbau (120–140 °C, 0,5 mm) das Trien I, Fp 44 °C. I nimmt 3 Moll. H_2 auf, die Ozonolyse ergibt Formaldehyd. Bromaddition (2 Moll.) führt zum Tetrabromid VIII, Fp 118 °C. (J. Amer. chem. Soc. 79, 5317 [1957]). —Gä. (Rd 893)

Über Bildung viergliedriger Ringe bei Addition von Maleinsäure-anhydrid (I) an Allene berichten *K. Alder* und *O. Ackermann*. So entsteht aus I und Äthyl-allen als Hauptprodukt 1-Propyliden-



cyclobutan-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (II), dessen Konstitution durch Ozonolyse (\rightarrow Propionaldehyd; Tricarballylsäure) und Hydrierung gesichert wurde. Daneben entsteht in geringer Menge 1-Äthyl-2-methylen-cyclobutan-dicarbonsäure-(3,4)-anhydrid so-