

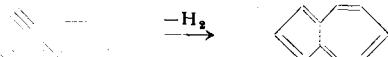
Azulen aus Kondensaten der technischen Acetylen-Gewinnung (Lichtbogenverfahren)

Von Dr. W. ZIEGENBEIN*

Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl

Die Bildung von Azulen oder seiner Homologen aus niederen Kohlenwasserstoffen wurde schon gelegentlich beobachtet¹⁻⁶.

Wir isolierten Azulen aus dem Waschöl, das bei der technischen Gewinnung des Acetylen aus Methan und Flüssiggas nach dem elektrischen Lichtbogenverfahren⁷) benutzt wird, um aus dem Rohacetylen schwer flüchtige Begleitstoffe auszuwaschen⁸). Das schmutzig-grüne, verbrauchte Öl enthält neben Benzol, Xylool, Styrol und Phenyl-acetylen höhere Aromaten, vor allem Naphthalin. Das Azulen wurde mit Phosphorsäure aus dem Destillationsrückstand ausgeschüttelt, der verbleibt, wenn man die niedriger siedenden Anteile des Extraktes bis 110 °C/150 Torr abtrennt. Die aus dem Kondensat isolierte Azulen-Menge betrug etwa 0,2 %. Die Bildung wird man sich als eine unter Dehydrierung verlaufende, thermische Cyclopolymerisation des Acetylen vorzustellen haben:



4380 g Niederdruck-Gasreinigungsöl wurden bei 150 Torr unter Stickstoff destilliert. Zwischen 90–110 °C gingen vorzugsweise Styrol, Phenylacetylen und Dimethylbenzole über. Der Destillationsrückstand (2340 g), ein dunkles Öl, aus dem beim Erkalten Naphthalin auskristallisierte, wurde mit Petroläther auf etwa das

Doppelte verdünnt und mit 150–200 ml 85 proz. Phosphorsäure kräftig geschüttelt. Die Phosphorsäure-Azulen-Schicht wurde zur Entfernung anderer Kohlenwasserstoffe mehrmals mit Petroläther ausgewaschen und dann in viel Eiswasser, das mit Petroläther überschichtet war, eingerührt. Nach Extraktion mit Petroläther wurde die organische Phase mit verd. Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen. Man trocknete über Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel weitgehend ab. Die konzentrierte, tiefblaue Azulen-Lösung wurde über Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Das Azulen wanderte mit Petroläther als einheitliche, blaue Schicht, während gelbliche und grünliche Verunreinigungen zurückblieben. Man gewinnt das rohe Azulen nach Abdampfen des Eluiermittels als blaues Kristallisat (8 g). Durch Wiederholung dieser Reinigungsoperationen und Umkristallisieren gelingt es, reines Azulen zu erhalten; Fp 98,5–99 °C, blaue Kristallfilter (aus Methanol). Pikrat: Fp 154–155 °C (unter Zers.), braunviolette Nadeln (aus Methanol). Misch-Fp ohne Erniedrigung. Absorptionsbanden (in iso-Octan, Beckmann-Gerät DK 2) im Sichtbaren 696, 660, 631, 601, 577, 555, 534 mμ; im UV: 352, 340, 336, 326, 322, 315, 295, 279, 274, 270, 220, 5 mμ.

Eingegangen am 31. Januar 1958 [Z 571]

*) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹) W. Reppe, O. Schlichting u. H. Meister, Liebigs Ann. Chem. 560, 93 [1948]. — ²) W. Treibs u. R. Klimke, ebenda 586, 212 [1954]. — ³) P. Schläpfer u. O. Stadler, Helv. chim. Acta 9, 185 [1926]. — ⁴) J. Herzenberg u. S. Ruhemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 2249 [1925]. — ⁵) R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. (2) 156, 205 [1940]. — ⁶) Lonza Elektrizitätswerke, Schweiz. P. 240614 vom 16. 4. 1946. — ⁷) P. Baumann, Chemie-Ing.-Techn. 20, 257 [1948]. — ⁸) F. Zobel, ebenda 20, 260 [1948].

Versammlungsberichte

Adsorption und heterogene Katalyse

Kolloquium an der Universität Lüttich vom 18. bis 21. Nov. 1957

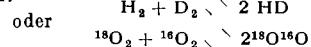
Das Kolloquium wurde durch Prof. L. D'Or, Lüttich, als dem Initiator dieser Tagung eröffnet. Vor etwa 40 Teilnehmern wurde vorgetragen und diskutiert.

Aus den Vorträgen:

J. H. de BOER, Limburg: *La catalyse hétérogène et la solidité de la liaison chémisorptive*.

Es wurden zunächst die stationären Bedingungen der Chemisorption von Wasserstoff diskutiert und das Verhalten der Wasserstoff-Atome an verschiedenen Oberflächen mittels der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Eyring beschrieben. Mit Hilfe der Näherungsmethoden nach Hirschfelder gelingt es, für bimolekulare Reaktionen die Aktivierungsenergie abzuschätzen. Es wird die Zahl der chemisorbierten Atome gegen Q/RT aufgetragen. Die Analyse der experimentell erhaltenen Desorptionskurve von Wasserstoff ergibt eine Aktivierungsenergie von 23,7 kcal/Mol. Hieraus wird die Chemisorptionswärme nach Hirschfelder mit 44 kcal/Mol geschätzt.

Anschließend wurde die Chemisorption bei gleichzeitiger Dissociation besprochen und die Bedingungen diskutiert, die sich für die Reaktionen:



ergeben. Hierbei wird als Beispiel eine Reaktion mit starker und eine mit schwacher Chemisorption diskutiert. Wie die Berechnungen ergeben, scheint im Falle einer Langmuir-Hinshelwood-Reaktion das Maximum der Geschwindigkeit dann erreicht zu sein, wenn die Beladung der Katalysatoroberfläche gerade kleiner als 1 ist. Die Möglichkeit einer endothermen Chemisorption in der Katalyse erläuterte der Vortr. am H_2 -D₂-Austausch an NaCl.

G. M. SCHWAB, München: *Über die Beziehung zwischen Chemisorption und chemischer Aktivierung*.

An der bimolekularen Austauschreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2$ wurde eine Modellrechnung ausgeführt, die den Unterschied klären sollte, der zwischen der Aktivierungsenergie nach der elektronischen Theorie in der heterogenen Katalyse und der nach der adiabatischen Auffassung bei homogenen Reaktionen besteht.

Zunächst wurde die Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion nach London unter Berücksichtigung eines Coulomb-Anteiles berechnet. Sodann wurde auf Grund einer Kombination der Chemisorptionsmodelle von Lennard-Jones und Horiuti die Energie adsorberter Atompaare als Funktion ihres Abstandes aufgestellt. Diese Funktion setzt man als Sattelpunktsenergie in die London-sche Formulierung der Aktivierungsenergie ein. Wie zu erwarten,

verursacht die Chemisorption eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie.

Sie läßt erkennen, daß Parameter, die in die Chemisorption eingehen, wie die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Potential des Katalysators und dem Austauschniveau der chemisorbierenden Molekülen, nur indirekt die Aktivierungsenergie beeinflussen sollen. Durch diese Energiedifferenz soll nur die Dissoziationsenergie der chemisorbierten Atompaare erniedrigt werden.

D. D. ELEY, Nottingham: *The Parahydrogen Conversion on Metals*.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Bonhoeffer und Farkas über die Umwandlung des para-Wasserstoffs wird im Falle der Tieftemperatur-Umwandlung am diamagnetischen Gold gezeigt, wie die freien Flächenvakanzen in die Berechnung der Chemisorptionswärme einzubeziehen sind. Die Messungen wurden an spektralreinem Gold und Aluminium (paramagnetisch) ausgeführt.

Der bei 90 und 195 °K beobachtete Druckeffekt zeigt, daß die Umwandlung bei niedrigen Drucken nach der 1ten Ordnung und bei höheren Drucken nach der 1ten Ordnung abläuft. Dies spricht für die Existenz einer aus schwach adsorbierenden, paramagnetischen Zentren bestehenden Oberfläche, welche aber einige stark adsorbierende Zentren besitzt, die bereits bei tiefen Temperaturen leicht abgesättigt werden und die Stellen wiederholbarer Schritte oder Versetzungen sein können. Auf Grund der Meßergebnisse an den Metallen W, Pt, Ni, Fe, Co, Pd, Au, Ag, Cu und Al wird festgestellt: a) die schwache Aktivierungsenergie (~ 3 kcal/Mol) der dsp-Metalle zu den sp-Metallen (~ 8 kcal/Mol), b) der hohe Frequenzfaktor für W, c) die Zunahme der Aktivierungsenergie in der Reihenfolge Au < Ag < Cu < Al, die die Rolle der Dispersionskräfte im Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus aufzeigen dürfte.

Die Arbeit von Gomer über die Feldemission von Wolfram wird zur Deutung neuer Meßergebnisse über die Druckabhängigkeit der para-H₂-Umwandlung bei 160 °K herangezogen. Der häufig gültige Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus ist bei Verwendung von Wolfram als Katalysator im erwähnten Temperaturgebiet nicht gültig.

W. E. GARNER, Bristol: *Chemisorption and Catalysis on Semi-Conducting Oxides*.

Es wurde an n-Typ- und p-Typ-Oxyden der Mechanismus der Chemisorption einiger elektronen-aufnehmender und -abgebender Gase diskutiert. ZnO wurde als Vertreter eines n-Typ-Oxydes gewählt und die Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd behandelt. Beim Wasserstoff gibt es zwei Adsorptionsbereiche, der erste bei niedrigen Temperaturen verändert die elek-

trische Leitfähigkeit nicht, während die bei höheren Temperaturen ablaufende Chemisorption diese erhöht.

Als Vertreter der p-Typ-Oxyde dienen Cu_2O und NiO , an denen ein „ionischer“ Mechanismus der Chemisorption von Sauerstoff und CO diskutiert wird. Als wesentliches Zwischenprodukt der CO-Oxydation werden chemisorbierte CO_3^{2-} -Ionen angenommen. Die beobachteten Enthalpieänderungen stehen im Einklang mit diesem Mechanismus.

K. HAUFFE, Frankfurt: *Zum Elektronenmechanismus der heterogenen Katalyse an halbleitenden Kontakten.*

Eine Zusammenfassung dieser Vorstellungen wurde hier bereits gegeben¹⁾. Als Ergänzung sei hervorgehoben, daß der kürzlich vom Vortr. an anderer Stelle eingeführte Fermi-Faktor durch Einbeziehen der Trap-Statistik seine physikalische Bedeutung erhalten hat. Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Randschicht-Theorie der Chemisorption neu behandelt und verallgemeinert. Die sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten wurden zur Deutung der allgemeinen Reaktion $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ herangezogen. Am N_2O -Zerfall wurde gezeigt, daß Theorie und Experiment gut übereinstimmen.

D. A. DOWDEN, Billingham: *The Significance of Patterns of Activity in Chemisorption and Catalysis.*

Der Einfluß der Eigenschaften der Metalle und Halbleiter auf den Ablauf der Chemisorption und der Katalyse wurde an zahlreichen Beispielen diskutiert und gezeigt, daß die katalytischen Eigenschaften mit der elektronischen Struktur des Gitters eng verbunden sind. In Analogie zum d-Schalen-Austausch-Mechanismus bei Metallen wird an Halbleitern ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen.

H. FORESTIER, Straßburg: *Le Phénomène d'Adsorption Physique et sa Corrélation avec la Perturbation des Liaisons du Solide dans les Couches Superficielles.*

Im Zusammenhang mit der Aufklärung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit fester Körper auf ihr Reaktionsvermögen wurde über eine große Zahl von Versuchen berichtet, die den Einfluß der ad- und chemisorbierten Gase auf den Reaktionsablauf im festen Zustand aufzuzeigen. Zwischen der Reaktionsfähigkeit des Festkörpers und der Verflüssigungstemperatur der adsorbierten Gase auf ihm besteht ein funktioneller Zusammenhang. Physikalisch-chemisch konnte dies bisher nicht gedeutet werden.

An einer großen Versuchsreihe wurde belegt, daß die Stabilität des Kristallgitters an der Oberfläche ebenfalls eine Funktion der Verflüssigungstemperatur der adsorbierten Gase ist. Es ist not-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 776 [1956].

wendig, den Einfluß der Natur der Gasphase auf die Veränderung der Kristalloberfläche zu berücksichtigen.

W. M. H. SACH T L E R, Amsterdam: *The Resistance of Nickel Films as Affected by the Adsorption of Hydrogen.*

Es wurde über elektrische Leitfähigkeitsmessungen an im Ultra-Hochvakuum aufgedampften Nickel-Filmen und über ihre zeitliche Widerstandsänderung während der Wasserstoff-Adsorption berichtet. Aus dem Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad bei -78°C und 0°C geht hervor, daß in der Adsorptionsschicht mehrere Bindungstypen vorkommen. Neben den stabil chemisorbierten Wasserstoff-Atomen, die den bereits früher beschriebenen Anstieg des Widerstandes hervorrufen, tritt bei hoher Bedeckung offenbar eine weitere Art der Chemisorption auf. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff weniger fest gebunden und beweglicher ist. Er vermindert den Filmwiderstand.

Ein Teil des Wasserstoffes dieser zweiten Chemisorption läßt sich bei 0°C abpumpen. Die so bewirkte Widerstandsänderung erweist sich bei erneuter Wasserstoff-Zugabe sowie abermaligem Abspumpen als weitgehend reversibel. Die Feststellung des Vortr., daß die erste Menge an chemisorbiertem Wasserstoff an reinstem Nickel dessen elektrischen Widerstand erhöht, wogegen weitere Chemisorption oder Chemisorption an bereits vorbedeckten Schichten denselben erniedrigt, wird erneut bestätigt.

H. GERISCHER, Stuttgart: *Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoff-Abscheidung und Adsorptionsenergie von atomarem Wasserstoff.*

Die großen Unterschiede im Ablauf der elektrolytischen H_2 -Entwicklung bei den verschiedenen Metallen müssen vorwiegend auf Unterschiede im Bindungszustand der chemisorbierten H-Atome beruhen, die als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion auftreten. Es wird abgeleitet, daß die Hemmung der beteiligten Reaktionen sowohl bei sehr geringer als auch bei sehr starker Chemisorptionsbindung der H-Atome groß wird, und daß bei einer mittleren Adsorptionsbindung die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft. Die Vorzugsstellung der Platin-Metalle läßt sich damit erklären. Eine Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen ergibt, daß im allgemeinen ein *Volmer-Heyrovsky*-Mechanismus (Wegführung der adsorbierten H-Atome durch elektrochemische Desorptionsreaktion) bevorzugt sein sollte. Nur bei den Metallen mit relativ lockeren Adsorptionsbindungen (in der Nähe des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit) ist eine mehr oder weniger große Beteiligung der Tafel-Reaktion (Wegführung der adsorbierten H-Atome durch Rekombination) zu erwarten.

[VB 1002]

Jahreshauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in der DDR

5. und 6. November 1957 in Leipzig

Aus den Vorträgen:

E. THILO, Berlin-Adlershof: *Die Chemie und physikalische Chemie der Natriumsilicate in gesättigter Glaubersalz-Lösung.*

Obwohl durch Kristallstrukturanalyse die Strukturen der meisten silicatischen Anionen gut bekannt sind, existiert eine Chemie der Silicate im eigentlichen Sinne, die auf Grund von Auf-, Ab- oder Umbaureaktionen Aussagen über den Bau von Silicaten zu machen gestattet, bis heute nicht, weil noch kein Lösungsmittel bekannt ist, in dem die Silicate bzw. ihre Anionen unverändert löslich sind. Flußsäure oder schmelzende Alkalien bauen die Silicat-Anionen bis zu den monomeren Ionen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ oder $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ab; die Untersuchung der wässrigen Lösungen von Alkalisilicaten, den Silicaten mit kleinstmöglicher Gitterenergie, haben bisher zu keinem klaren Ergebnis geführt.

Zuverlässigeren Aussagen über die Natur der Silicat-Anionen in Lösungen wurden nun durch die Untersuchung der Lösungen von Na-Silicaten in schmelzendem Glaubersalz gewonnen. Es zeigte sich, daß der Hydrolysengrad eines Na-Silicates in Glaubersalz-Schmelze nur vom Na:Si-Verhältnis, aber nicht von der Silicat-Konzentration abhängt. Zu unterscheiden sind „alkalische“ Silicate mit $\text{Na:Si} \geq 2$, „schwachalkalische“ Silicate mit $\text{Na:Si} = 2$ bis 1, „neutrales“ Silicat mit $\text{Na:Si} = 1:1$ und „saurer“ Silicate mit $\text{Na:Si} < 1:1$.

Bei extremer Verdünnung liegen in Glaubersalz-Schmelze als Silicat-Teilchen $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ -Ionen und H_4SiO_4 -Moleküle monomer vor. Mit zunehmender Konzentration stellen sich Gleichgewichte zwischen diesen Monomeren und höhermolekularen Anionen ein, die sich in „alkalischen“ Lösungen aus wahrscheinlich monofunktionellen $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ - und bifunktionellen $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ -Ionen aufbauen. In Lösungen des „neutralen“ Silicates $\text{Na}[\text{H}_3\text{SiO}_4]$ liegen theoretisch genau interpretierbare Gleichgewichte von nur Ketten-Polymeren der bifunktionellen $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ -

Ionen vor und in „sauren“ Lösungen Gleichgewichte zwischen Kombinationen aus den bifunktionellen $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ -Ionen und trifunktionellen H_4SiO_4 -Molekülen¹⁾. Die „sauren“ – H_4SiO_4 -Moleküle enthaltenden – Lösungen unterscheiden sich von den „neutralen“ oder „alkalischen“ durch die längere Dauer ihrer Gleichgewichtseinstellung und ihre Unbeständigkeit gegen Salzzusatz in gewissen, und zwar kleinen Konzentrationsbereichen. Aus Lösungen kleiner Si-Konzentrationen fallen bei Salzzusatz amorphe Niederschläge aus, die der Lösung gegenüber Si-reicher sind und deren Si- und Na-Gehalte mit den Si- und Na-Gehalten der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösungen einem Verteilungsgesetz gehorchen²⁾. Somit erweisen sich die im Kristallverband so besonders stabilen Silicat-Anionen in gelöstem Zustand als sehr variabel. Erst ein Lösungsmittel, in dem die Silicat-Anionen unveränderlich sind, wäre die Voraussetzung für eine Silicat-Chemie im eigentlichen, klassischen Sinn.

WILHELM TREIBS, Leipzig: *Über die neuesten Ergebnisse unserer Azulen-Arbeiten.*

Nach der Röntgen-Strukturanalyse und Auswertung in erster und zweiter Näherung ist Chamazulen in dem Mol-Addukt mit Pikrylechlorid eben. Nur die Methyl-Gruppe des Äthyl-Radikals am 7-Ring ragt aus dieser Ebene heraus. Damit ist für die Azulene die Hauptbedingung des aromatischen Zustandes erfüllt (K.-H. Jost).

In Übereinstimmung mit der Theorie, nach der die Kohlenstoff-Atome 1 und 3 des Azulen-Gerüstes hohe Elektronendichten zeigen und Protonen anlagern, lassen sich beim unsubstituierten Azulen in Gegenwart von Mineralsäuren 2 Wasserstoff-Atome und

¹⁾ E. Thilo u. G. Krüger, Z. Elektrochem. 61, 24 [1957].

²⁾ E. Thilo, G. Krüger u. F. Wodtke, ebenda, im Druck.

lässt sich am Guajazulen ein Wasserstoff-Atom durch Deuterium ersetzen (A. Schmidt).

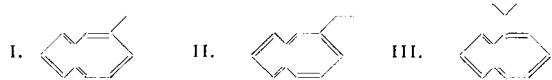
Azulene sind bekanntlich, ebenso wie die echten Aromaten, elektrophilen Substitutionen zugänglich, und zwar an den C-Atomen 1 und 3. Einführung von Alkyl- und Acyl-Resten setzte bisher die Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren voraus. Pikryl-chlorid und analoge stark polare Halogenide substituieren Azulene mit freier 1- und 3-Stellung bereits ohne Katalysatoren. Der Pikryl-Rest übt eine überaus starke hypsochrome Verschiebung im Spektrum aus (W. Treibs).

(1- bzw. 3-Trialkylsilyl)-azulene wurden durch Ringerweiterungs- und Substitutions-Reaktionen erhalten und zeigen infolge der größeren Polarität der Si-C-Bindung viel stärkere Basizität als 1- bzw. 3-Alkyl-azulene. Nach der Methode von *Vilsmeier* erhielten Vortr. und *Gründel* außer 1- bzw. 3-Azulenyl-aldehyden und 1- bzw. 3-Azulenyl-ketonen bei Azulenen mit freien 1- und 3-Besetzungsstellen auch noch 1,3-Dialdehyde und 1,3-Diketone. Alle Aldehyde lassen sich über die Oxime in Nitrile überführen. Die Ketone sind der *Beckman-Umlagerung* zugänglich (*A. Hiebsch, H.-J. Neupert*). Azulenyl-aldehyde können auch durch SeO_2 -Oxydation von Azulen neben Diazulenyl-äthern erhalten werden (*W. Treibs*).

Alle Aldehyde lassen sich zu Carbonsäuren oxydieren. Letztere konnten auch in schlechter Ausbeute durch Permanganat-Oxydation von Methyl-azulenen erhalten werden (W. Treibs).

Bei der thermischen katalysierten Dehydrierung von Guajol entstehen je nach den Bedingungen: Guajazulen (I), durch Wanderung einer Seitenkette iso-Guajazulen (II), durch Wanderung von 2 Seitenketten neoco-Guajazulen (III). Das Spektrum von III stimmt mit dem des Vettivazulens überein (K. Ebert, A. Hiebsch).

Die Polarogramme aller Azulene wurden aufgenommen (W. Rößler).



F. MELMS, Wolfen (Bitterfeld): *Synthetische Fasern aus Polyacrylnitril.*

Durch die Großproduktion von „Wolcerylon“ im Jahre 1956 in der Filmfabrik Agfa Wolfen wurde eine Faser auf den Markt gebracht, die infolge ihres wollähnlichen Charakters Interesse weckte. Es handelt sich um eine Polyacrylnitril-Faser, die nach einem Verfahren von *Duch* und *Lehnert* durch Spinnen von Polyacrylnitril aus einer Dimethylformamid-Lösung in einem Spinnbad mit dimethylformamid-haltigem Wasser hergestellt wird. Die Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind durch die verhältnismäßig geringen Anlagekosten sowie die einfache Aufarbeitung der Spinnbäder, wobei ca. 95 % des Lösungsmittels wiedergewonnen werden, besonders günstig. Es wurden bisher zwei Typen herausgearbeitet, von denen der Typ II, wie das Kraft-Dehnungs-Diagramm zeigt, eine gute Verarbeitung mit Zellwolle, die vorwiegend als Mischkomponente vorgesehen ist, aufweist. Das spezifische Gewicht von 1,12 (Wolle 1,32) und die niedrige spezifische Wärmeleitzahl wirken sich auf den Gebrauchs- wert der daraus hergestellten Textilien vorteilhaft aus. Die Beständigkeit gegen Licht, chemische und biologische Einflüsse ist gut. Die Thermoplastizität der Polyacrylnitril-Faser gestattet eine gute Formbarkeit und Formbeständigkeit der daraus hergestellten Textilien. Für das Färben von Wolcerylon und Wolcerylon-Mischgarn wurden in Ergänzung der bekannten Farbstoffklassen und Methoden weitere Verfahren entwickelt. Mit einem von der Farbenfabrik Wolfen unter dem Namen „Crypur“ herausgebrachten Farbstoffsortiment waren Ausfärbungen mit guten Echtheiten möglich. Nach Vorschlägen von *Barth* wirkt sich zum Färben mit Schwefel-Farbstoffen eine Pufferung mit Natriumbicarbonat besonders vorteilhaft aus. Bei einem anderen Verfahren wird das Färbegut mit Kalilauge vorbehandelt. Beim Verspinnen der Faser erwies sich eine gute Vormischung sowie die Beigabe einer Schmälze, insbes. als Antistatikum, als zweckmäßig. Wolcerylon hat sich im technischen Sektor auf allen den Gebieten bewährt, wo eine hohe chemische oder biologische Beständigkeit, auch bei starker Einwirkung von Licht bzw. erhöhter Temperatur, Voraussetzung ist. Das niedrige spezifische Gewicht, die geringe Knitterneigung und die ausgezeichnete Formbeständigkeit sind sowohl bei der Reinverarbeitung als auch bei Mischverspinnung vorteilhaft. Ein gehende Versuche zeigten, daß es sich nicht empfiehlt, weniger als 50 % Wolcerylon in der Mischung zu verwenden.

R. SUHRMANN, Hannover: *Vorgänge bei der Chemisorption von Fremdmolekülen an der Katalysatoroberfläche.*

Die Chemisorption von Molekülen an einer festen Oberfläche äußert sich in der Größe der Adsorptionswärme Q , die in der Größenordnung chemischer Reaktionsenergien liegt. Kalorische

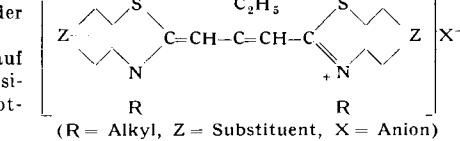
Effekte allein können jedoch nicht erklären, warum z. B. bei der Chemisorption von CO an Nickel $Q = 35,0$ kcal ist, während bei der CO an Kupfer $Q = 9,0$ kcal beträgt. Solche Unterschiede können durch die Art und Stärke der Verschiebung der Elektronenhülle der Molekel und der Wechselwirkung zwischen ihr und dem Elektronengas des Katalysators bei Metallen und Halbleitern gedeutet werden. Bei der Bindung am Katalysator überwiegt entweder der polare oder der kovalente Anteil.

Auch scheinbar homogene Metalloberflächen besitzen verschiedene aktive Stellen, zwischen denen Platzwechselvorgänge beobachtet, messend verfolgt und reaktionskinetisch berechnet werden können. z. B. bei Adsorption von CO, CO₂ und H₂O an Nickel-Filmen.

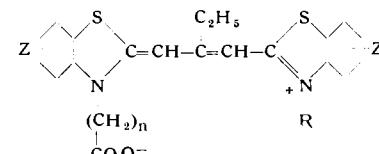
Die Chemisorption beim teilweisen Zerfall der adsorbierten Moleköl wurde am System Wasserstoff/Nickel behandelt. Sie ist abhängig 1. von dem Grad der Dissoziation des Wasserstoffs, den von den elektronischen Eigenschaften des metallischen Katalysators abhängt; 2. davon, daß die entstandenen H-Atome, besonders bei höheren Temperaturen gegebenenfalls in den Katalysator eindiffundieren; 3. von den elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, die wiederum vom Ordnungsgrad des Katalysators abhängig sind. Aus der Art und Stärke der Widerstandsänderung durchsichtiger Nickel-Filme bei Adsorption und Desorption von Wasserstoff geht hervor, daß die entstandenen H-Atome an geeigneten Stellen der Oberfläche Elektronen aufnehmen (Widerstandszunahme) oder eindiffundieren und in Protonen und Elektronen zerfallen (Widerstandsabnahme), oder daß die H_2 -Moleküle als H_2^+ adsorbiert werden (Widerstandsabnahme). Das Eindiffundieren des Wasserstoffs folgt einer Reaktionsgleichung 1. Ordnung beim Abpumpen (Widerstandsabnahme) liegt zuerst eine Gleichung 2. Ordnung vor (Vereinigung von zwei H-Atomen zu H_2), dann 1. Ordnung (Diffusion des Wasserstoffs aus dem Filminneren an die Oberfläche). Aus der Menge des adsorbierten Wasserstoffs, der Anzahl der Nickel-Atome über einem cm^2 Gefäßwandung und der Widerstandsänderung berechnet sich bei der Bildung von H_2^+ ein Übergang von zwei Elektronen pro H_2 -Moleköl, bei der Bildung von H_2^+ ein Übergang von 1 Elektron pro H_2 -Moleköl.

KURT MEYER, Wolfen (Bitterfeld): *Chemische Probleme der Farbenphotographie.*

Die Verwendung von diffusionsfesten Farbkomponenten in den Halogensilber-Gelatine-Emulsionen ist charakteristisch für alle farbenphotographischen Mehrschichtenfilme vom Typus des Agfa-color-Verfahrens. Strukturelle Veränderungen der Komponenten führen zur Verbesserung der Farbbilder bezüglich Absorptionsverlauf der Bildfarbstoffe, Lichtbeständigkeit und Hydrolysebeständigkeit. Durch Substitutionen in den kupplenden Methylengruppen kann die Farbausbeute bei der Farbentwicklung erhöht und dadurch die Gradation der Farbbilder verstiebert werden. Als Folge des seifenartigen Charakters der Komponenten durch die Substitution mit langkettigen aliphatischen Resten ergeben sich komplizierte Viscositätsänderungen der Emulsionen. Besonders behandelt wurde der Einfluß der diffusionsfesten Komponenten auf die optische Sensibilisierung. Rot-sensibilisatoren



vom Typ:
 wie sie für die Herstellung hochpanchromatischer Emulsionen in der Schwarzweiß-Photographie verwendet werden, verlieren bei Gegenwart diffusionsfester Blaugrün-Komponenten die erwünschte Fähigkeit der Herausbildung einer I-Bande und sind daher für farbenphotographische Zwecke nicht brauchbar. Aus verschiedenen Beobachtungen wurde der Schluß gezogen, daß die Schädigung der Sensibilisierung solcher Farbstoffe durch Desorption zustande kommt, die wiederum im wesentlichen bedingt ist durch eine primäre Salzbildung zwischen Sensibilisator und Komponente und anschließender Aufnahme dieses Salzes in den kolloiden Komponentemicellverband. Der Schluß, daß Sensibilisatoren mit homöopolar gebundinem Anion vom Typ:



nem Anion vom Typ: COO^-
 auch bei Gegenwart diffusionsfester Komponenten die I-Bande (Sensibilisierung zweiter Ordnung) zeigen müssen, erwies sich als richtig¹). Damit ergaben sich Möglichkeiten zur Empfindlichkeitssteigerung sowie zur richtigen Wiedergabe gewisser metametallischer blauer Farbtöne. [VB 4]

et amere

¹⁾ DBP.-Anmeldung Z 951 IVa/57b vom 15. 1. 1944.

Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie

23. bis 25. September 1957 in Darmstadt

R. BUHLM, Tübingen: *Neue Versuche mit dem Elektronen-Interferenzmikroskop.*

Um bei elektronenmikroskopischen Objekten eine zusätzliche Information zu gewinnen, verwendet das Interferenzmikroskop zwei Bündel kohärenter Strahlen, von denen eines das Objekt durchsetzt und danach mit dem anderen (ungestörten Strahl) zur Interferenz gebracht wird. Die dabei entstehenden Interferenzstreifen zeigen für gewisse Objektstrukturen charakteristische Verschiebungen, deren Betrag proportional ist dem Integral des inneren Potentials, erstreckt über die Dicke der betreffenden Objekteinzelheit. So ist es möglich, ähnlich wie im Lichtmikroskop mit dem Phasenkontrastverfahren von *Zernike*, auch im Elektronenmikroskop das Interferenzprinzip anzuwenden.

T. HIBI und *K. YADA*, Senfai (Japan): *Model Experiment by Electronmicroscopy on the Atomic Arrangement in Imperfect Crystals.*

Vortr. gaben ein Modell für die Atomanordnung in Kristallen mit Latexkugeln, das gegenüber den Seifenblasen- und Lagerkugelmodellen Vorteile aufweist. Die Latex-Kugeln bilden eine durch Zufall geordnete Zusammenstellung, durch welche die Idealanordnungen und Versetzungen der Atome im Kristallgitter wiedergegeben erscheinen. — Die elektronenmikroskopischen Bilder wurden von bei Temperatur der flüssigen Luft hergestellten Kohleabdrucken gewonnen.

ERHARD FISCHER, Mainz: *Übermolekulare Ordnungen in Polyamiden und Polyäthylen.*

An Hand schöner Bilder von Abdrucken hochpolymerer Kunststoffe wurde gezeigt, daß bei Polyäthylen, 11-Nylon (Rilsan) und 6,6-Nylon die „Sphärolyte“ aus dünnen Lamellen aufgebaut sind. Das steht im Gegensatz zu bisherigen Anschauungen (auf Grund polarisationsmikroskopischer Befunde), nach denen die „Sphärolyte“ aus Fibrillen bestehen. Die Frage konnte für Perlon® noch nicht endgültig geklärt werden.

Das Auftreten von Wachstumsstufen bei der Kristallisation von Niederdruck-Polyäthylen aus verdünnten Xylool-Lösungen läßt sich auf die Wirkung von Schraubenversetzungen zurückführen. Bei den Wachstumsspiralen liegen die Kettenachsen der linearen Makromolekülen senkrecht zu den Lamellenebenen, wie durch Elektronenbeugung festgestellt wurde.

G. BUTHENUTH, Aachen: *Elektronenmikroskopische Studie zur Struktur von Polytetrafluoräthylen.*

Die im Elektronenmikroskop zunächst undurchsichtigen Proben werden nach einer halben Stunde Elektronenbestrahlung bei kleiner Intensität durchsichtig. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um objektgetreue Zersetzungprodukte handelt, wofür auch ein Vergleich mit lichtoptischen Aufnahmen sprechen würde. Die Proben waren vorher gehämmert und gezogen worden. Zum Vergleich wird eine zweite Methode angewandt, die an Stelle der Materialersetzung im Elektronenstrahl mit aus der Gasphase sublimierten Präparaten arbeitet.

S. MARUSE und *Y. SAKAKI*, Nagoya (Japan): *Über einige optische Eigenschaften der Spitzenkathode.*

Es wurde über Versuche berichtet, bei denen die Kathode nicht aus dem üblichen haarnadelförmig gebogenen Wolframdraht besteht, sondern aus einer auf wenige μ Radius geätzten Wolframspitze, die mit einer Stromzuführungsschleife verschweißt ist. Diese Kathode ermöglicht es, auf Grund sehr hoher Richtstrahlwerte auch bei hohen Vergrößerungen erträgliche Helligkeitsbedingungen für elektronenmikroskopische Aufnahmen zu bekommen.

G. MÖLLENSTEDT, *H. SEILER* und *G. JUNGER*, Tübingen: *Ionen-Bildwandler-Mikroskopie.*

Analog zu dem von *G. Möllenstedt* und *L. Y. Huang* entwickelten Röntgen-Bildwandler-Mikroskop wird das auf eine dünne metallisierte Kohlenstoff-Folie aufgelegte Objekt mit Ionen durchstrahlt. Die auf der Rückseite ausgelösten Elektronen werden mittels eines Immersionsobjektives abgebildet. Dies hat zur Folge, daß Glimmerplättchen in diesem Durchstrahlungsbild bei gleichem Aussehen wie im elektronenoptischen Bild keine Interferenzerscheinungen, dafür aber die für letztere verantwortlichen Kristallverbiegungen räumlich sehr gut erkennen lassen.

W. LIPPERT, Frankfurt/M.: *Quantitative Untersuchungen über Objektveränderungen im Elektronenmikroskop.*

Folien aus Zaponlack, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, „Formvar“ und Kohle wurden auf ihre Veränderungen durch Elektronenbestrahlung untersucht. Die Stromdichten waren so

gering (10^{-6} – $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm²), daß hierbei Temperatureffekte keine Rolle spielen dürften. Der Substanzabbau erweist sich als Volumeneffekt und ist charakteristisch für jede der untersuchten Folien. Die Kurve, auf der die Dichte in Abhängigkeit von der Bestrahlung aufgetragen ist, zeigt, daß der kleinste Massenverlust bei Formvar und der größte bei Kollodiumfolien auftritt. Die Kohleauflagerung ist als reiner Dosiseffekt aufzufassen und hängt weitgehend von den Eigenschaften des Restgases im Elektronenmikroskop ab.

H. BROCKES und *H. KÖNIG*, Darmstadt: *Zur Veränderung organischer Folien bei Elektronenbestrahlung.*

Es wurde der Massenschwund organischer Folien infolge Elektronenbestrahlung und Erwärmung bei Stromdichten zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² systematisch untersucht. Bei der Elektronenbestrahlung nimmt die Masse ab bis zu einer Strahl-dosis von $1,5 \cdot 10^{-2}$ A·sec/cm², danach bleibt die Masse konstant. Die Temperatur der Folien bleibt bei diesen Messungen unter 35 °C. Der Massenverlust durch Tempern im Vakuum ist geringer, wenn die Folie vorher mit Elektronen bestrahlt wird. Dickenänderungen, IR-Spektren, Spektrum im Sichtbaren und Leitfähigkeitsänderungen tragen weiter zur Aufklärung dieser Fragen bei.

D. PETERS und *R. GEISTER*, Hamburg: *Strukturaufklärung am Vaccine-Virus mit Hilfe organischer Lösungsmittel.*

Mit organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Aceton, Tetrachlor-kohlenstoff, Pentan) konnte der Desoxyribonucleinsäure-haltige, scheibenförmige Innenkörper in charakteristischer Weise angelöst werden und so die bisher gewonnenen Vorstellungen über die Innenstruktur dieser Viren ergänzt und erweitert werden.

CH. GRÉGOIRE, Liège: *Über die organischen Bestandteile der Perlmutter.*

Mit Hilfe des Abdruckverfahrens konnte nachgewiesen werden, daß die organischen Bestandteile der Perlmutter ein spitzenartiges Gerüst bilden, in dem die Aragonit-Kristalle eingelagert sind. Die Bilder von normalen und geätzten inneren Schalen- und Bruchoberflächen, Quer- und Flächschliffe zeigen große Ähnlichkeit mit den entkalkten und mittels Ultraschall auseinandergespaltenen Perlmutterhäutchen.

E. KINDE, München: *Untersuchungen über die elektrostatische Aufladung des Photomaterials im Elektronenmikroskop.*

Bei höheren Ladungsdichten kann die elektrostatische Aufladung der Photoplatten während der Belichtung zu Bildunschärfen führen. Die Störungen sind umso geringer, je kleiner der elektrische Widerstand der photographischen Schicht ist. Durch geeignete Ableitungen und kapazitive Bindung der Ladungen können solche Störungen beseitigt werden.

H. GANSLER und *TH. NEMETSCHEK*, Düsseldorf: *Phasenkontrast bei der Abbildung biologischer Objekte.*

Die Bedeutung des Phasenkontrastes bei der Wiedergabe von Strukturen im elektronenmikroskopischen Bild wurde an Querschnitten markhaltiger Nervenfasern gezeigt, wobei in guter Übereinstimmung mit einer von *Lenz* abgeleiteten Formel je nach dem Grade der Defokussierung jeweils andere Strukturelemente mit optimalem Kontrast abgebildet werden. Auf die Möglichkeit hierbei auftretender Scheinstrukturen wurde hingewiesen.

E. FUCHS, Karlsruhe: *Zur Deutung von Beugungsbildern bei Feinbereichsbeugung mit dem Elmiskop I.*

An einer Reihe von Durchstrahlungsbildern und den dazu gehörigen Feinbereichs-Beugungsaufnahmen wurde gezeigt, daß schon Substanzmengen von nur 10^{-14} g nachgewiesen und, falls genügend feinkristallines Material vorhanden, auch identifiziert werden können. Allerdings kann auch diese Methode durch Spuren von Verunreinigungen zu Fehlschlüssen führen.

G. SCHIMMEL, Frankfurt/M.: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Glasfädern.*

Dünne ausgezogene Fäden verschiedener Glassorten wurden im Elektronenmikroskop betrachtet. Dabei konnten infolge der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie die Glasfäden an einzelnen Stellen Schmelztropfen bilden, wodurch gleichzeitig äußerst feine Ausläufer entstanden. So war es möglich, gelegent-

lich Glasfäden von nur 10 Å Dicke zu bekommen. Außer der Abbildung charakteristischer Ausscheidungen einzelner Glasproben gelang es auch, an einem derart entstandenen äußerst dünnen Faden eines Spezialglases eine Längsstreifung mit einem Abstand von weniger als 100 Å sichtbar zu machen.

W. PITSCHE, Düsseldorf: Übermikroskopische Beobachtungen an dünnen Eisen-Stickstoff-Schichten.

Dünne, bei Raumtemperatur aufgedampfte Eisenschichten werden z. B. bei 575 °C in Ammoniak/Wasserstoff-Gasmischungen verschiedener Zusammensetzung geblüht. Neben einem Kornwachstum beobachtet man, daß je nach Gaszusammensetzung Schichten aus kubisch-flächenzentriertem oder hexagonalem Eisennitrid entstehen. Kristalle der erstgenannten Art enthalten Stapelfehler, deren Anordnung bei hoher Vergrößerung beobachtet wurde. Durch Nitrid-Bildung bei 660 °C wurden austenitische Eisen-Stickstoff-Schichten hergestellt und durch Abschrecken martensitisch umgewandelt. Die entstandenen Martensit-Nadeln hatten eine Dicke von weniger als 100 Å und lagen mit ihrer Längsachse in (111)-Richtung des Martensit-Gitters und parallel zur (110)-Richtung des ursprünglichen Austenit-Gitters.

R. NEIDER, Berlin-Dahlem: Abbildung von Kristallgitterstrukturen des Tremolits und Chrysotils.

Ähnlich wie die (201)-Netzebenen von Kupfer- und Platin-phthalocyanin-Kristallen abgebildet werden konnten (Menler), gelang es nun, die (110)-Netzebenen des Tremolits elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Der abgebildete Netzebenenabstand beträgt 8,2 Å. Ferner konnte an Feinbereichsbeugung und Abbildung der (001)-Netzebenen die Röllchenstruktur der Chrysotil-Asbestfasern erneut bestätigt werden.

H. KÖNIG, Darmstadt: Hexagonales Silber.

Eine seit langem beobachtete, jedoch nicht zu dem kubischen Gitter passende Interferenzlinie im Elektronenbeugungsdiagramm dünner Silber-Aufdampfschichten konnte als Interferenzlinie einer hexagonalen Modifikation von Silber gedeutet werden. Die Umwandlung von kubischem Silber in hexagonales Silber sowie die Anreicherung der hexagonalen Modifikation gelingt durch Aufdampfen von Silber bei einem Vakuum von weniger als 10^{-6} Torr, nach Tempern sehr dünner Silber-Schichten im Hochvakuum sowie nach Tempern sehr dünner Silber-Schichten im chlor-freien Sauerstoff. [VB 976]

Magnetische Kernresonanz in der Chemie

Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Zürich am 30. November 1957

Aus den Vorträgen:

H. PRIMAS, Zürich: Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in der Chemie.

Die Kernresonanzspektroskopie ist die Spektroskopie der magnetischen oder Zeeman-Niveaus der Atomkerne. Sie spielt sich bei Verwendung von magnetischen Feldern von einigen 1000 Gauss bei Frequenzen um etwa 30 MHz bzw. bei Wellenlängen um etwa 10 m ab und wird daher oft auch Radiofrequenzspektroskopie genannt. Ihre Anwendungsmöglichkeit auf chemische Probleme beruht auf dem zahlenmäßig oft kleinen Einfluß bestimmter physikalisch-chemischer Wechselwirkungseffekte auf die genaue Lage der magnetischen Atomkern-Energie niveaus. Diese sind: die Linienviervielseitigkeit infolge von magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in Festkörpern, die sog. Bindungs- oder Resonanzverschiebung (*chemical shift*) und die Feinstrukturaufspaltung infolge von Spin-Spin-Kopplung in Flüssigkeiten¹.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Festkörpern definierten Gitteraufbaues (Kristallen) bewirkt eine von den magnetischen Dipolen und ihren geometrischen Lagebeziehungen abhängige Verbreiterung der Resonanzsignale, manchmal bis zu einigen 20 Gauss Halbwertsbreite. Umgekehrt können aus den gemessenen Halbwertsbreite der Resonanzsignale bzw. genauer aus deren sog. zweiten Moment nach einer von *Van Vleck* entwickelten Theorie qualitative und quantitative Schlüsse auf die Geometrie des Kristallgitters gezogen werden (Beispiel: ebene Anordnung aller Kerne der Harnstoff-Molekel im Harnstoff-Kristall). Diese Dipolverbreiterung der Resonanzsignale in Kristallen findet statt, solange die Bewegungen im Gitter unterhalb einer bestimmten kritischen Frequenz bleiben, die in Kristallen größtenteilsmäßig bei 10 bis 100 kHz, bei Kunststoffen meist noch etwas darunter liegen. Das Beweglichwerden eines Molekeltreis im Kristall mit über diesem kritischen Wert liegenden Frequenzen (Aufstauen bzw. Erweichen) macht sich in einem Schmalwerden der Signalbreite bemerkbar. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Signalbreite von der Temperatur z. B. in Kunststoffen lassen so Schlüsse zu über Natur und Größe der beweglich werdenden Teile der Makromolekel. Typische Anwendungsgebiete der Breitlinien-Kernresonanz: Kristallstruktur (in Ergänzung zu Röntgen-Untersuchungen), Kristallinität von Kunststoffen, Wasserbestimmungen in biologischem Material, Untersuchung von supraleitenden, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Stoffen.

Im Gegensatz zu den Festkörpern liefern Flüssigkeiten (und Gase, soweit überhaupt erfassbar) infolge der über dem kritischen Wert liegenden Platzwechselfrequenzen der einzelnen Molekülen und der damit verbundenen Ausmittelung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen äußerst scharfe Resonanzsignale bis herunter zu Halbwertsbreiten von 0,1 Milligauss und weniger (vorläufig hauptsächlich bestimmt durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Apparaturen, das seinerseits von der räumlichen Homogenität und zeitlichen Konstanz des verwendeten Magnetfeldes abhängt). So wird eine Hochauflösungs-Kernresonanzspektroskopie möglich, die von zwei Effekten beherrscht wird: *chemical shift* und Spin-Spin-Kopplung.

¹) Näheres vgl. *K. H. Haussler*: „Elektronen- und Kernresonanz als Methode der Molekülforschung“, diese Ztschr. 68, 729 [1956].

Als *chemical shift* (Bindungs- oder Resonanzverschiebung) bezeichnet man die Lageabhängigkeit des Resonanzsignals eines und desselben Kerns in chemisch verschiedenen Gruppen, z. B. des Wasserstoffs in der Carboxyl-, Benzol-, Hydroxyl-, Methylen-, Methylen- oder sek. Amino-Gruppe. Sie ist unmittelbar ein Maß für die chemische Natur der betrachteten Gruppe und röhrt von der verschiedenen starken Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die in der Gruppe vorhandenen Elektronen her (in der genannten Reihe zunehmend). Die Bindungsverschiebung ist dem angelegten Magnetfeld proportional und erreicht bei etwa 10000 Gauss ein Ausmaß von etwa ± 50 Milligauss, bezogen auf das H_2O -Signal als Nullpunkt. Aus der Analyse der Kernresonanzspektren (NMR-Spektren von *nuclear magnetic resonance*) zahlreicher Substanzen können für jede charakteristische chemische Baugruppe mit resonanzfähigen Atomkernen Erwartungsbereiche für die Lage der zugehörigen Resonanzsignale angegeben werden (entsprechend etwa den Zuordnungstabellen der Schwingungsspektroskopie), und zwar für jede Sorte resonanzfähiger Atomkerne eine eigene Gruppenzusammenstellung. Solche Zusammenstellungen gibt es heute schon für folgende Atomkerne: ^1H , ^{14}N , ^{19}F und ^{31}P . Aus der Zahl der Signale eines Kernresonanzspektrums läßt sich daher im allgemeinen die Zahl der chemisch verschiedenen Baugruppen in der Molekel abzählen und aus der speziellen Lage im Spektrum ein Schluß auf den chemischen Charakter jeder Gruppe ziehen. Die Stärke eines jeden Signals ist der Anzahl der daran beteiligten resonanzfähigen Atomkerne proportional; als Maß der Signalintensität benutzt man vorteilhaft nicht die Maximalauschläge, sondern die integralen Signallängen.

Die Spin-Spin-Kopplung ist ein in seinem theoretischen Ablauf in der Molekel noch nicht völlig geklärter Effekt der Einflußnahme einer chemischen Gruppe auf eine damit chemisch nicht äquivalente benachbarte und bewirkt eine Feinaufspaltung der Resonanzsignale der miteinander in Wechselwirkung getretenen Gruppen, deren Regeln man empirisch kennt. Entscheidend ist die maximale Größe des Gesamtspins I der resonanzfähigen Kerne in einer Gruppe, indem die Signale benachbarter Gruppen (nicht weiter als zwei oder drei Bindungen entfernt) dann $2I+1$ Komponenten, entsprechend der Anzahl der zugehörigen magnetischen Quantenzahlen $m = +I, +I-1, \dots, -I-1, -I$, mit charakteristischen Intensitätsverhältnissen zeigen. So erregt z. B. eine CH_2 -Gruppe ($I = 1$) Triplets, eine CH_3 -Gruppe ($I = 3/2$) Quadruplets. Die Intensitäten der Komponenten sind unmittelbar der Anzahl der möglichen Verwirklichungen von m proportional, z. B. für die CH_2 -Gruppe mit $I = 1$ und $m = +1, 0$ und -1 : $m = +1$ oder -1 sind je nur auf eine Weise herstellbar (Parallelstehen der Einzelspins jedes H-Kernes in der einen oder anderen Richtung), $m = 0$ dagegen auf zweifache Weise (erster Spin nach oben, zweiter nach unten oder umgekehrt), daher Intensitäten im Triplet 1:2:1. Die Spin-Spin-Kopplung liefert also Aufschlüsse über die nächste chemische Nachbarschaft einer aus der Bindungsverschiebung ermittelten chemischen Baugruppe. Die von ihr bewirkte Signalaufspaltung ist im allgemeinen in der Größenordnung einiger Milligauss, kann aber gelegentlich ähnliche Ausmaße wie die *chemical shifts* erreichen. Die experimentelle Unterscheidung zwischen beiden ist dann dadurch möglich, daß die Bindungsverschiebung dem angelegten Magnetfeld proportional, die Spin-Spin-Aufspaltung hingegen

davon unabhängig ist. Das entworfene einfache Bild wird jedoch gelegentlich durch die Wirksamkeit höherer, nicht mehr feldunabhängiger Glieder der Spin-Spin-Kopplung getrübt. Die Anwesenheit eines zweiten resonanzfähigen Atomkernes neben dem gerade untersuchten in ein- und derselben Moleköl bringt durch von ihm hervorgerufene Spin-Spin-Kopplung ebenfalls gelegentlich Komplikationen mit sich. Sie lassen sich durch das Verfahren der sog. Doppelresonanz beseitigen, worunter man die starke Bestrahlung der Substanz mit der Resonanzfrequenz des zweiten Kernes versteht, während man das Resonanzspektrum des ersten Kernes untersucht. Dann entfallen die Kopplungen zwischen den beiden Kernsorten. Typische Anwendungsgebiete der Hochauflösungskernresonanz: Konstitutionsaufklärung, Wasserstoff-Brückenbindung, Reaktionsabläufe, Analyse.

Eine weitere Form der Kernresonanzspektroskopie in der Chemie betrifft Relaxationsmessungen. Die Linienbreite der Resonanzsignale wird in der Hauptsache durch die sog. Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bestimmt. Aus ihrer Messung lassen sich manifache Schlüsse physikalisch-chemischer Art ziehen. Typische Anwendungsgebiete: Untersuchungen über Viscosität, Leitungselektronen, paramagnetische Verunreinigungen und Katalyse, Reaktionskinetik und Selbstdiffusion.

P. DIEHL, Basel: Spezielle Beispiele für die Anwendung der magnetischen Kernresonanz.

Betrachtet man zwei Austauschpartner mit resonanzfähigen Atomkernen (gesonderte Moleküle oder auch verschiedene Gruppen in einer Moleköl) zunächst im isolierten Zustand, so kommt jedem ein bestimmtes scharfes Resonanzsignal definierter Lage zu. Der Lageunterschied der beiden Signale (*chemical shift*) kann durch eine Frequenz, also auch eine Zeit t (= Reziproks der Frequenz) angegeben werden. Für den Ablauf der Austauschreaktion ist eine Korrelationszeit T charakteristisch, im wesentlichen gegeben durch das Reziproks der Reaktionsgeschwindigkeit. Solange $T \gg t$ (Austausch verläuft langsam), erscheinen im Kernresonanzspektrum die beiden ursprünglichen Signale, jedoch verbreitert und abgeflacht. Je schneller der Austausch vorstatten geht, desto mehr nehmen sie bis zum endgültigen Verschwinden ab, während gleichzeitig zwischen den ursprünglichen Signalen, zunächst noch breit und flach und in der genauen Lage von den Konzentrationsverhältnissen abhängig, ein neues Signal erscheint, das mit abnehmendem $T \ll t$ immer stärker und schärfer wird. Im einzelnen hängt der Vorgang noch von der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ab, und für einen Wert T/T_2 von ungefähr 10^{-2} sec zeigt das Resonanzspektrum überhaupt keine Signale mehr. Messungen der Relaxationszeit, der Linienbreite und Linienzahl gestatten so die Aufklärung von Austauschreaktionen.

Untersucht wurden das System KF in H_2O bei verschiedenem p_{H_2} , sowie die Anlagerung von BF_3 an H_2O und Alkohol. Im ersten Fall war bei $p_{H_2} = 7$ keine F-Resonanz zu erhalten, im alkalischen Gebiet waren nur F⁻-Ionen, im sauerem Gebiet dagegen auch F²⁻- und HF²⁻-Ionen nachweisbar. Die Anlagerung von BF_3 an H_2O liefert bei $-30^\circ C$ drei Substanzen, erschlossen aus drei breiten Linien ($T \approx 26$ Millisek), bei $+60^\circ C$ und $T \approx 0,8$ Millisek nur eine Substanz mit einer scharfen Linie im Spektrum. Für die Bildung eines $BF_3\text{-OH}$ -Ions wurde eine Aktivierungsenergie von 5,3 kcal/mol, für die Anlagerung an Alkohole eine solche von etwa 7 kcal/mol erhalten.

L. WEGMANN, Zürich: Apparativer Aufbau von Kerninduktionsspektrometern.

An Hand der experimentellen Erfordernisse wurden die Konstruktionsprinzipien von Kernresonanzspektrometern besprochen und dabei insbesondere das von der Fa. Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich, serienmäßig gebaute Instrument vorgestellt. Sein Prototyp wurde von Günthard und Primas an der E.T.H. Zürich entwickelt.

Das Trüb-Täuber-Gerät stellt das zweite kommerziell erhältliche Kernresonanzspektrometer dar (bisheriger alleiniger Lieferant: Varian Ass., Palo Alto, California). Es verwendet einen Permanentmagneten von etwa 6000 Gauss Feldstärke in einem Luftspalt von 2,5 cm, entsprechend einer Radiofrequenz von etwa 25 MHz; die Randstörungen des Feldes und damit die räumlichen Inhomogenitäten werden bis auf großenordnungsmäßig 1 Milligauss durch elektrische Stromshims beseitigt. Die zeitliche Konstanz des Feldes wird durch eine Induktionsregelung erzwungen, wobei Störfrequenzen zwischen 10^{-3} und 20 Hz berücksichtigt werden. Dadurch sind Untersuchungsdauern für ein Spektrum bis zu etwa 1 h ohne Feldstörung möglich, womit höchste Auflösung ($1 \cdot 10^{-8}$) erzielt werden kann. Die Wobbelung des Magnetfeldes geschieht sinusförmig bzw. linear durch strombeschickte Spulen auf den Polschuhen. Der Meßkopf verwendet im Prinzip die Bloch-sche Anordnung, erlaubt aber auf Grund seiner Symmetrie die Beseitigung der sog. „leakage“ bis auf Werte, die unter dem Rauschpegel liegen. Die Probe selbst kann durch eine Luftturbine in schnelle Umdrehungen (bis 10000 Umdrehungen/min) versetzt werden, um Feldinhomogenitäten auszumittele; die benötigte Substanzmindestmenge beträgt etwa 4 mg. Das Resonanzspektrum wird durch einen Kathodenstrahlzosillographen sichtbar gemacht und gleichzeitig durch einen Potentiometerschreiber großer Schreibbreite registriert. Alle elektronischen Teile sind nach dem Baukastenprinzip auswechselbar. Zusatzgeräte für Breitlinien- und Elektronenresonanz werden vorbereitet.

[VB 999]

IV. Internationaler Pflanzenschutzkongreß

8. bis 15. September 1957 in Hamburg

Aus den Vorträgen:

P. RECKENDORFER, Wien: Über das Fluor-Eisen-Gleichgewicht in der pflanzlichen Zelle. Ein Beitrag zur Mikrochemie der Chlorose.

Nach der heutigen Auffassung wird das Chlorophyll über zwei Stufen gebildet: über das farblose Chromogen (sog. Leukophyll) und das Protochlorophyll, eine schon in geringer Menge grünen Farbstoff enthaltende Substanz, die sich aber im Spektrum vom Chlorophyll wesentlich unterscheidet. Leukophyll, Protochlorophyll und Chlorophyll befinden sich im Gleichgewicht. Dieser Zustand ist von vielen Faktoren abhängig: Von den die Photosynthese garantierenden Wellenlängen des sichtbaren Lichtes, von enzymatischen Katalysatoren, die sowohl eisen-frei sein können als auch das Eisen in organisch (komplex) gebundener Form enthalten, aber z. B. auch von Fluor aus Abgasen. Als Folge der Fluor-Vergiftung kommt es zu einer vorübergehenden oder dauernden Linksverschiebung im Leukophyll-Chlorophyll-Bereich. Als Ursache nimmt Vortr. das Auftreten eines durch Blockierung der katalysierenden Eisenkomponente entstandenen physiologischen Eisenmangels an, der je nach seiner Auffüllung entweder zur Resynthese von Chlorophyll oder zur dauernden Verfärbung (Vergilbung) führt.

*W. HOLZ, Oldenburg: Abnahme des Alkaloid-Gehaltes im Duwock (*Equisetum palustre L.*) nach Wuchsstoffbehandlung.*

Die Beobachtung, daß das Vieh auf den mit Wuchsstoff-Herbiziden behandelten Weiden den Duwock mit aufnahm, ohne Schädigungssymptome zu zeigen, veranlaßte Vortr. zu Untersuchungen über das Verhalten des Alkaloid-Komplexes nach Wuchsstoff-spritzungen. Dabei wurde festgestellt, daß in den mit Wuchsstoff-

Herbiziden behandelten Duwockwedeln der Alkaloid-Gehalt in einem Zeitraum von 2-3 Wochen nach der Behandlung stark, ja sogar bis 0, absank. Entweder werden die Alkalioide als Folge der erhöhten Lebenstätigkeit nach der Wuchsstoffbehandlung veratmet, oder die Wuchsstoffe wirken als Oxydationsmittel; bekanntlich ist das Equisetin, der Hauptgiftstoff im Duwock, gegen Oxydationsmittel außerordentlich empfindlich. Bei früheren Versuchen erzielte Vortr. den stärksten Alkaloid-Abbau mit Wuchsstoffmitteln auf 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure-Basis. Neuerdings erwies sich aber auch die 2-Methyl-4-chlorphenoxy-Buttersäure in dieser Hinsicht als sehr wirksam. Diese Feststellung ist für die Praxis außerordentlich bedeutungsvoll, da die 4-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-buttersäure-Präparate die Grünlandnarbe, vor allem den Klee, weit mehr schonen als die 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und vor allem als die 2,4-D-Mittel.

H. BEINHAUER, Uppsala: Untersuchungen über die Inaktivierung der Dichlor-propionsäure (Dalapon) und Trichloressigsäure (TCA).

Mit Dalapon- bzw. Trichloressigsäure-Lösungen getränktes Böden wurden bei $2^\circ C$, $16^\circ C$ und $28^\circ C$ aufbewahrt. Dabei zeigte sich, daß die Entgiftung der Dichlor-propionsäure bei $28^\circ C$ nach fünf Wochen abgeschlossen war, während bei Trichloressigsäure zehn Wochen notwendig waren. Lagerung bei $2^\circ C$ führte zu keinem nennenswerten Schwund der beiden Präparate. Wurden die Versuche mit sterilisierter Erde vorgenommen, so trat bei keiner der beiden Säuren, selbst bei 10wöchiger Lagerung bei $28^\circ C$, Zersetzung ein. Neben der mikrobiellen Zersetzung spielt die Auswaschung eine entscheidende Rolle bei der Inaktivierung beider Säuren. Trichloressigsäure scheint dabei im Boden etwas beweglicher

zu sein als Dalapon. Während Dalapon nicht tiefer als 20 cm in den Boden eindrang, war Trichloressigsäure noch in viel tieferen Schichten nachweisbar. Daß zunächst nach der Bodenbehandlung immer die Kleinlebewesen des Bodens gehemmt werden, läßt darauf schließen, daß die Substanzen zu ihrer Zersetzung der Heranbildung besonderer Mikroorganismen bedürfen.

A. GAST, Basel: *Simazin als allgemeines und selektives Herbizid.*

Simazin® (2-Chlor-4,6-bis-[äthylamino]-s-triazin) — ein neues Herbizid von Geigy, Basel — kann sowohl als Totalherbizid auf Gartenwegen, Lagerplätzen, Bahnanlagen usw. mit einer Dauerwirkung von einem Jahr verwendet werden als auch als selektives Herbizid bei Mais. Mais besitzt nämlich in allen Entwicklungsphasen eine ausgesprochene Resistenz gegenüber Simazin. Auch Spargel hat sich als widerstandsfähig erwiesen. Da die Substanz an der Bodenoberfläche bleibt — das Produkt besitzt eine äußerst geringe Wasserlöslichkeit — besteht auch die Möglichkeit, mit Simazin tiefwurzelnde Dauerkuluren wie Reben, Johannisbeeren, Himbeeren und Obstplantagen unkrautfrei zu halten.

G. B. LUSH, Nottingham: *The herbicidal activity of some substituted α -phenoxy propionic acids, notably α -4-chloro-2-methylphenoxy propionic acid.*

Das Klebkraut (*Galium aparine*) spielt nach der jahrelangen Anwendung der üblichen Wuchsstoffherbizide, bei der dieses Unkraut geradezu heraus-selektiert wurde, eine bedeutende Rolle. Es gelang nun, zwei Produkte zu finden, nämlich die α -(2,4-Dichlor-3-methylphenoxy)-propionsäure und die α -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure, die dieses Unkraut vernichten. Das erste Produkt erwies sich jedoch in weiteren Versuchen als phytotoxisch für Getreide und hatte eine zu geringe Wirkungsbreite. Die α -(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure zeigte dagegen gute Pflanzenverträglichkeit und auch gute Wirkung gegen viele Unkräuter einschließlich Klebkraut.

R. K. PFEIFFER, O. R. DEWEY und R. T. BRUNSKILL, Saffron Walden, Essex: *Further investigation of the effect of pre-emergence treatment with trichloracetic and dichlorpropionic acids on the subsequent reaction of plants to other herbicidal sprays.*

Durch eine zufällige zweimalige Behandlung, und zwar mit einem Vorauflauf- und einem Nachlaufmittel, stellte man fest, daß durch das erste Mittel die Reaktion der Pflanze auf das 2. Mittel stark verändert war. Bei den Vorauflaufmitteln handelte es sich um die beiden Präparate Trichloracetat und Dalapon (2,2-Dichlorpropionsäure). Durch die Vorbehandlung mit diesen Mitteln wird die Wachsschicht der Kutikula aufgelöst und die Blattoberfläche damit einer Verätzung durch ein nachfolgendes Mittel, wie z. B. Dinoseb (4,6-Dinitro-2-sec-butylphenol) zugänglicher bzw. wird die Haftfähigkeit für nachfolgende Spritzungen mit Wuchsstoffen erhöht.

M. EHLERS, Berlin: *Kombinationsversuche mit Isopropyl-N-3-chlorphenylcarbamat und 3-(4-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff zur Unkrautbekämpfung in Gemüsekulturen.*

Isopropyl-N-3-chlorphenylcarbamat wird seit längerem zur Unkrautbekämpfung im Gemüsebau verwendet. Da jedoch zwei sehr häufig im Gemüsebau vorkommende Unkrautarten (*Galinsoga parviflora* und *Senecio vulgaris*) von diesem Mittel nicht erfaßt werden, lag es nahe, diesem den gegen diese Unkräuter wirksamen 3-[4-Chlorphenyl]-1,1-dimethylharnstoff zuzusetzen. Mit diesen Kombinationen konnten auf Flächen mit entspr. Unkrautflora bei gleicher Schonung der Kulturen bessere herbizide Effekte erzielt werden als mit den Einzelpräparaten.

H. ORTH, Neuß-Lauvenburg: *Die phytotoxische Wirkung von Isopropyl-N-3-chlorphenylcarbamat in verschiedenen Böden.*

Mit Hilfe einer speziellen Versuchsmethodik prüfte Vortr. an Kressesamen (*Lepidium sativum*) die phytotoxische Wirkung des Sickerwassers, das nach Beregnung mit Isopropyl-N-3-chlorphenylcarbamat-behandelter Bodenschichten und -arten gewonnen wurde. Die keimenden Kressesamen reagierten sehr empfindlich, und zwar besonders hinsichtlich des Wachstums der Wurzeln. Die phytotoxische Grenze lag bei 0,001 % Wirkstoff. Weitere Versuche ergaben, daß das Präparat in fast allen natürlichen feuchten Böden oberflächlich so stark adsorptiv gebunden wird, daß im Sickerwasser erst nach zweimaliger Beregnung (mit je 5 mm) einer 1 cm hohen Bodenschicht nur in extremen Sandböden noch Spuren davon nachgewiesen werden konnten.

D. JOSEPOVITS, G. MATOLCSY und J. SÜDI, Budapest: *Forschung über neue Herbizide mit erhöhter Selektivität.*

Es wurde eine Anzahl neuer Abkömmlinge der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure dargestellt. Zum Studium des Eindringens von Herbiziden in die pflanzlichen Gewebe wurden einige mit mehr-

wertigen Alkoholen (Äthylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit) gebildete Ester der 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure dargestellt. Bei Estern, bei denen die Hydroxyl-Gruppen des Alkohols nur teilweise verestert wurden, gewannen die Moleküle an hydrophilem Charakter. Bei restloser Veresterung der Hydroxyl-Gruppen vermehrte sich das Molekulargewicht bzw. das Molekulardurchmesser. Vortr. nehmen an, daß hierdurch das Eindringen in die pflanzlichen Gewebe stark beeinflußt wird. Weiter versuchten die Vortr. Stoffe herzustellen, die durch die biochemischen Reaktionen (Hydrolyse, Oxydation, Reduktion, Decarboxylierung, Spaltung der C-C-Bindung usw.) in der Pflanze erst zu 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäuren umgewandelt werden. Sie hoffen, hierdurch eine auf der Verschiedenheit der pflanzlichen Enzymsysteme beruhende primäre „chemische“ Selektivität zu erhalten.

E. KAHL, Wien: *Zur Kenntnis der Analyse halogenierter Kohlenwasserstoffe.*

Bei der Kontrolle solcher Präparate hat sich als stets sicher zu handhabende Methode des Aufschlusses die mit der Willstätter-Bombe erwiesen, weil es dabei unter entspr. Modifikation der Aufschluß- und Bestimmungsbedingungen möglich ist, den Halogengehalt auch bei den im Pflanzenschutz vielfach verwendeten flüssigen Zubereitungen auf der Basis nichtwäßriger Lösungsmittel sicher zu bestimmen. Außerdem ermöglicht dieser Aufschluß die Halogenbestimmung in allen in Betracht zu ziehenden halogenhaltigen Substanzen. Inerte feste Anteile lassen sich durch die Anwendung des entsprechend modifizierten Gorbuchschen Mikroextraktionsverfahrens eliminieren, was in den meisten Fällen auch dann möglich ist, wenn die inerte Substanz im großen Überschluß vorhanden ist. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt läßt sich direkt weiter verarbeiten. Die Verbindung dieses, auf der Gesamt-halogenbestimmung beruhenden Verfahrens mit einer nur teilweisen Enthalogenierung erlaubt indirekte Analysen zur Bestimmung mehrerer halogenhaltiger Substanzen in einem Pflanzenschutzmittel.

G. UNTERSTENHÖFER, Leverkusen: *Die Bekämpfung von Sproßschädlingen durch die Saatgutbehandlung mit systemischen Insektiziden.*

Durch die Entwicklung von Dithio-phosphorsäureestern mit hoher systemischer Wirkung und die Verwendung von Aktivkohle als Inertmaterial werden die Voraussetzungen für die Anwendung innertherapeutischer Insektizide für die Saatgutbehandlung zum Schutz des Sprosses gegen Befall durch saugende und einige frassende Schädlinge geschaffen. Damit gelingt es, Pflanzen in dem besonders kritischen Jugendstadium schädlingsfrei zu halten, die Wirkstoffe gezielt anzuwenden und die Bekämpfung rationeller zu gestalten. Im Baumwollbau der USA ist dieses Bekämpfungsverfahren bereits auf sehr breiter Grundlage geprüft und als praxisreif erklärt worden.

H. J. DE FLUITER, Wageningen: *Die Bekämpfung von *Brevicoryne brassicae* L. in Rosenkohl mit organischen Phosphorverbindungen.*

Das Auftreten der Mehligten Kohlblattlaus in Rosenkohlpflanzen wird seit 1954 untersucht, weil mit Eiern dieser Blattlausart belegter Rosenkohl dem Export tiefgekühlten Rosenkohls hinderlich ist. Bei Bekämpfungsversuchen zeigten die beste und am längsten anhaltende Wirkung systemische Mittel. Gut, aber kürzer wirkten Parathion, Malathion und Diazinon.

O. AHLBERG, Stockholm: *Einige Versuche mit Methylbromid und Chlorpikrin als Bodendesinfektionsmittel gegen Nematoden.*

Tomatenhäuser, die mit Wurzelgallenälchen (*Meloidogyne sp.*) und Kartoffelälchen (*Heterodera rostochiensis*) infiziert waren, wurden mit Chlorpikrin (50–58 g je m²) und Methylbromid (in der 2–3fachen Menge von Dichloräthylen aufgelöst, 50 g und 82 g je m²) bei Temperaturen der Erde (in 20 cm Tiefe) von 10–11,5 °C behandelt. Durch Chlorpikrin wurde bei Kartoffelälchen die Zahl der toten Eier höchstens um 5–6 % und die der toten Larven höchstens um 9–10 % gegenüber „Unbehandelt“ erhöht. Die entsprechenden Zahlen für Methylbromid waren 11–12 % und 14–15 %. Demnach kann weder Chlorpikrin noch Methylbromid als Bodendesinfektionsmittel gegen Kartoffelälchen empfohlen werden.

W. FINKENBRINK, Frankfurt/(Main)-Höchst: *Über Wirkungsbreite und Selektivität zweier neuartiger Insektizide.*

Neuere Versuchsergebnisse über Thiodan® wurden mitgeteilt. Die Wirkungsbreite erstreckt sich auf schädliche Insekten (etwa 100 Arten) und einige Arthropoden, wobei jedoch die Wirkung auf Spinnmilben mäßig ist. Die Verträglichkeit für Pflanzen ist gut, wertvoll ist die Unschädlichkeit für Bienen. Verschiedene Nützlinge werden geschont, andererseits werden aber auch unter

den Schädlingen bestimmte Gruppen nicht erfaßt. Die orale DL₅₀ bei Verabreichung in wässriger Suspension liegt bei etwa 50 mg/kg. Weder Kumulation noch perkutane Resorption oder Reizung noch Inhalationsvergiftung findet statt.

Ein weiteres synthetisches Insektizid von besonders indifferentem Verhalten gegenüber dem Warmblüterorganismus wurde in einem polychlorierten, methylierten, cyclischen Kohlenwasserstoff („Alodan“) gefunden. Die DL₅₀ wurde bei Ratten selbst mit der höchsten peroral applizierten Menge von 15 000 mg/kg noch nicht erreicht. Die Verbindung hat eine starke Wirkung auf Vorratsschädlinge (Kornkäfer) und Ektoparasiten. Fütterungs-, mahl- und backtechnische sowie Geschmacksversuche ergaben keine Beanstandungen. Gegenüber Pflanzenschädlingen verhält sich der Wirkstoff sehr selektiv.

H. TIETZ, Leverkusen: Untersuchungen mit ³²P-markierten Verbindungen über das Verhalten des Insektizides „Gusathion“ auf Baumwollpflanzen und das damit verbundene Rückstandsproblem bei Baumwollsamen.

An der Citrus Experiment Station der University of California in Riverside (Calif., USA) wurden von September bis Dezember 1956 umfangreiche Untersuchungen an Baumwolle über das Insektizid Gusathion* mit ³²P-markiertem Wirkstoff vorgenommen. Es wurden insgesamt acht Spritzungen in Abständen von vier Tagen ausgeführt. Zu vier verschiedenen Zeitpunkten wurden unter Zuhilfenahme von mikrochemischen Methoden und der Papierchromatographie Baumwollblätter analysiert. Es konnte neben nicht mehr toxischen Hydrolyseprodukten unverändertes Gusathion und zwei starker lipophile Metaboliten, über deren Toxizität und chemische Natur nichts ausgesagt werden kann, gefunden werden. Die Bildung von P=O-Gusathion bleibt offenbar aus.

Neben den radioaktiven Hydrolyseprodukten wurde auch ³²P in den Assimilationsprodukten der Pflanze in Form von radioaktiven Phospholipoiden wiedergefunden. Zur Zeit der Applikationen schon relativ reife Samen enthielten bei der Ernte nur geringe Mengen ³²P. Dagegen ließen sich in den Samen, die zum Zeitpunkt der Spritzungen gerade angelegt wurden, bedeutende Mengen radioaktiven Phosphors (Phosphatide) finden. In dem Öl während der Spritzungen schon reifer Samen sind nur geringe Mengen fällbarer Phosphatide enthalten. Es verbleiben im Öl nach der Phosphatid-Fällung stets nur Spuren von Radioaktivität, die sich wegen der geringen Mengen chemisch nicht identifizieren lassen. Der Preßkuchen enthält keine toxischen Rückstände.

J. G. REYNOLDS, Sittingbourne (Kent): The phenylazide method for the determination of aldrin, dieldrin and endrin – an appreciation of the errors involved.

Spuren von Aldrin können quantitativ mittels der Phenylazid-Methode bestimmt werden. Aldrin reagiert mit Phenylazid zu einem Triazol. Dieses ergibt mit Dinitro-anilin einen roten Farbstoff, dessen Menge spektralanalytisch bestimmt werden kann. Bei Dieldrin wird zunächst eine Reaktion mit Bromwasserstoffsäure herbeigeführt, dann mit Zinklauge reduziert, bevor die Phenylazid-Methode angewandt werden kann. Endrin reagiert nach Entchlorierung mit Natrium mit Phenylazid, und das entstehende Triazol, angereichert mit Sulfanilsäure, ergibt eine Rottfärbung. [VB 993]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 10. Januar 1958

G. ZINNER, Marburg/L.: Acylierungsreaktionen mit Chlorsulfinsäure-estern und Chlorkohlensäure-estern.

Mercaptane und sek. Amine lassen sich mit Chlorsulfinsäure-estern umsetzen zu: Thioschwefigsäure-estern RS-SO-OR' (die sich charakteristisch von den bisher mit diesem Namen bezeichneten *Lengfeld-Estern* RO-S-S-OR' unterscheiden) und zu Di-alkyl-thionamidsäure-estern R₂N-SO-OR'. Die Acylierung prim. Amine führt bevorzugt zu Thionylaminen, den Analoga von Iso-cyanäure-estern, welche Wasser unter Bildung von Thionamidsäuren anlagern können. Diese vermögen Aceton in ein kristallines Derivat zu überführen, welches als ein im festen Zustand stabiles Anlagerungsprodukt von SO₂ an Hexamethyl-trioxa-cyclohexan angesehen wird und auch beim Einleiten von SO₂ in eine Lösung prim. und sek. Amine in Aceton entsteht.

Die Umsetzung mit N,N-Dialkyl-hydroxylaminen und Ketoximen führte bei Chlorsulfinsäure-estern und Chlorkohlensäure-

estern zu gleichartigen Anlagerungsprodukten, die als Derivate von Ester-schwefigsäure-peramiden bzw. Esterkohlensäure-peramiden anzusehen sind. In gleicher Weise ist auch Acylierung durch Anlagerung an Ketene zu Peressigsäure-amiden und an Phenylisocyanat zu Diamiden von mono-Peroxy-kohlensäure möglich. Die acylierten Acetonoxim-Verbindungen vermögen aus angesäuerten KJ-Lösung die berechnete Menge Jod auszuscheiden.

Beide Agentien sind auch zur Umsetzung mit Diazomethan befähigt, die bei Chlorkohlensäure-estern in glatter Reaktion zu Diazoessigester führt, bei Chlorsulfinsäure-estern dagegen komplizierter verläuft und dabei u. a. Chlormethan-sulfinsäureester ergibt; dies stimmt mit dem Verhalten der Sulfinsäurechloride überein, die mit Diazomethan zu Alkyl- oder Arylchlor-methyl-sulfoxide reagieren. [VB 9]

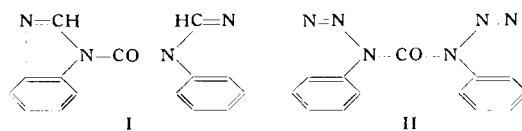
Marburger Chemische Gesellschaft

am 17. Januar 1958

H. A. STAAB, Heidelberg: Neuere Untersuchungen über reaktionsfähige heterocyclische Säureamide.

Wegen der großen Genauigkeit, mit der die Reaktionskinetik der heterocyclischen Säureamide spektrophotometrisch bestimmt werden kann, wurden die Hydrolyse und Aminolyse einer größeren Reihe substituierter aromatischer Imidazolide und Triazolide zur Untersuchung der Substituenteneffekte an aromatischen Bindungssystemen herangezogen¹⁾. Um Aufschluß über die Natur des Alkylgruppen-Effektes – d. h. über seine Aufteilung in einen induktiven und mesomeren („Hyperkonjugations“-)Anteil – zu erhalten, wurden Benzoesäure-imidazolide mit CH₃-, C₂H₅-, iso-C₃H₇- und tert.-C₄H₉-Gruppen synthetisiert. Die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivierungsenergien und -entropien für die Neutralhydrolyse dieser Verbindungen lassen erkennen, daß die Aktivierungsentropien auf die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß haben. Selbst in der Reihe der p-substituierten Verbindungen, für die üblicherweise wegen der Entfernung der Substituenten vom Reaktionszentrum die Entropieglieder als konstant angesehen wurden, lassen sich daher die kinetischen Befunde nicht durch eine ausschließliche Berücksichtigung des induktiven und Hyperkonjugations-Effektes erklären.

N,N'-Carbonyl-di-benzimidazol (I) und N,N'-Carbonyl-di-benztriazol (II) wurden dargestellt und erwiesen sich erwartungsgemäß als weniger reaktionsfähig als die entspr. Derivate des Imidazols und Triazols²⁾. Auch I und II werden aber schon bei Zimmertemperatur in wässrigen Medien unter CO₂-Entwicklung hydrolysiert. Auch mit Aminen reagieren I und II in Tetrahydrofuran bei



Zimmertemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute; während aber I mit Anilin Diphenylharnstoff und mit o-Phenyldiamin Benzimidazolon ergibt, reagiert II unter den gleichen Bedingungen nur bis zur Stufe des N-Carbonsäureamides, die bei der Aminolyse von I glatt durchlaufen wird. Ursache ist nicht eine leichtere nucleophile Substituierbarkeit an der CO-Gruppe der Benztriazol-Verbindung, die auch aus theoretischen Gründen ganz unerklärliech wäre. Vielmehr dissoziert das N-Carbonsäureanilid des Benzimidazols – wie IR-spektroskopisch genauer untersucht wurde – schon bei Zimmertemperatur in einer sich äußerst schnell einstellenden temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktion in Benzimidazol und Phenylisocyanat, das dann in bekannter Weise mit Aminen zu Harnstoffen weiterreagiert. Für das N-Carbonsäureanilid des Benztriazols ließ sich dagegen keine solche Dissoziation nachweisen.

N-Acyl-Derivate der Pyrazol-Reihe stehen hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit zwischen den entspr. Derivaten des Imidazols und des Pyrrols. N-Acetyl-3,5-dimethylpyrazol wird in Leitfähigkeitswasser bei Zimmertemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 9000 min hydrolysiert. Selbst N,N'-Carbonyl-di-(3,5-dimethylpyrazol) wird durch H₂O nur langsam hydrolytisch gespalten. [VB 11]

¹⁾ Vgl. auch H. A. Staab, W. Otting u. A. Überle, Z. Elektrochem. 61, 1000 [1957].

²⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957].