

Die Auslösung der Reaktion durch Basen deutet darauf hin, daß sie durch nucleophile Verdrängung eines Acetat-Ions im Blei(IV)-acetat durch das Anion der Dicarbonsäure eingeleitet wird. Ob das gemischte Blei(IV)-salz IV direkt in einer Fragmentierungsreaktion³⁾ zerfällt, bleibt noch abzuklären.

Eingegangen am 9. Mai 1958 [Z 620]

¹⁾ W. von E. Doering, M. Farber u. A. Sayigh, J. Amer. chem. Soc. 74, 4370 [1952]. — ²⁾ W. von E. Doering u. M. Finkelstein, J. org. Chemistry 23, 141 [1958]. — ³⁾ C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 126 [1957].

Biheterocyclen aus Cyanessigsäurehydrazid und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen

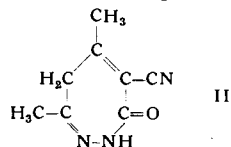
Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe, 21. Mitteilung¹⁾

Von Dr. PAUL SCHMIDT, Dr. KONRAD MEIER und Dr. J. DRUEY

Forschungslaboratorien der Ciba AG., Basel
Pharmazeutische Abteilung

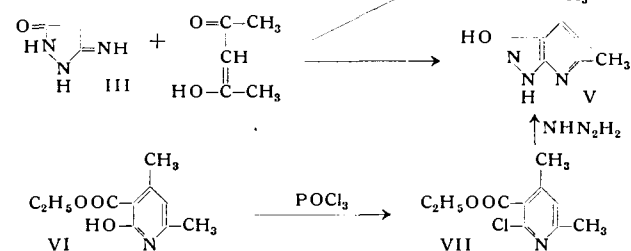
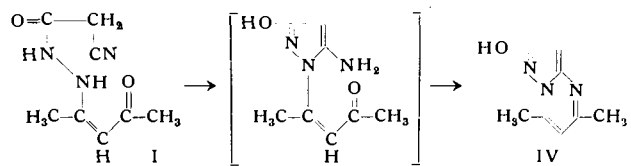
Cyanessigsäurehydrazid haben wir zur Bereitung von einfachen Heterocyclen verwendet²⁾ und dabei auch Acetylaceton damit umgesetzt. Arbeiten von W. Ried und Mitarbeitern^{3,4)} veranlassen uns, einige zusätzliche Resultate bekanntzugeben. Insbesondere können wir nachweisen, daß durch Ringschluß des Monocyan-acetylhydrazons und des Acetylacetons I nicht II³⁾, sondern IV entsteht.

Durch Behandlung von I mit verd. Natronlauge entsteht eine Verbindung der Summenformel entsprechend II, Fp 233–234 °C.



Ihre Unverseifbarkeit mit Säure und Lauge — auch nach längerem Kochen wird sie unverändert zurückerhalten — ist mit Konstitu-

tion II wohl unvereinbar. Auch fehlt im IR-Spektrum eine Bande im Bereiche der Cyano-Gruppe (4,5 μ).



Für die Verbindung $C_8H_9ON_3$ kamen daher auch die Konstitutionen IV oder V in Frage. Die Umsetzung des aus Cyanessigsäurehydrazid in alkalischem Milieu erhaltenen 3-Imino-5-oxo-pyrazolidins III mit Acetylaceton ergab zwei Produkte, die nach der Summenformel isomer und chemisch sehr ähnlich sind. Das eine schmilzt bei 335–337 °C, das andere bei 233–234 °C. Nach Mischschmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum ist das tieferschmelzende mit der aus I erhaltenen Verbindung identisch. Zum Nachweis, welchem Produkt Formel IV bzw. V zuzuordnen ist, stellten wir das Pyrazolo-pyridin V durch Umsetzung von 2-Chlor-3-carbäthoxy-4,6-dimethyl-pyridin VII mit Hydrazinhydrat her. Die erhaltene Verbindung ist identisch mit dem höherschmelzenden der beiden obigen Produkte, womit ihm die Konstitution V zugewiesen ist. Dem Ringschlußprodukt des Monocyan-acetylhydrazons des Acetylacetons I kommt daher die Formel des 2-Hydroxy-5,7-dimethyl-pyrazolo[2,3-a]pyrimidins IV⁵⁾ zu.

Eingegangen am 24. April 1958 [Z 618]

¹⁾ 20. Mitt., s. P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 41, 306 [1958]. — ²⁾ P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 37, 134 [1954]; 37, 1467 [1954]; 37, 1829 [1954]; diese Ztschr. 66, 747 [1954]. — ³⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ⁴⁾ W. Ried u. E. U. Köcher, diese Ztschr. 70, 164 [1958]. — ⁵⁾ Diese Verbindung wurde auch von P. Papini u. Mitarb., Gazz. chim. ital. 84, 769 [1954], bei der Kondensation von 3-Imino-5-oxo-pyrazolidin mit Acetylaceton erhalten und wurde fälschlicherweise als Pyrazolo-pyridin V beschrieben.

Versamlungsberichte

Quantometertagung

Bad Godesberg, 6. bis 8. März 1958

Die klassische, auf Bunsen und Kirchhoff zurückgehende und 1959 auf ein hundertjähriges Bestehen zurückblickende Emissions-spektralanalyse hat sich über mehrere Jahrzehnte nur spektroskopischer und spektrophotographischer Methoden bedient. Lunde-gårdh¹⁾ verdankt seinen Ruf als Begründer der modernen Flammen-photometrie der Tatsache, daß er aus der noch recht schwerfälligen spektrophotographischen Flammenanalyse außer durch organisatorische Maßnahmen durch Verwendung von Photozellen als lichtelektrische Empfänger an Stelle von Photoplatten ein elegantes Schnell-verfahren für Reihenuntersuchungen von Bodenproben machte. Diese Abkehr von der Photoplatte mußte zwangsläufig zuerst bei der Flammenanalyse der Alkalien eintreten, da deren linienarme Spektren wenige, sehr intensive Spektrallinien aufweisen. Häufig genügen Farbfilter zum Ausblenden des gewünschten Flammen-spektralbereiches, wodurch lichtstarke Anordnungen mit geringen Anforderungen an die Lichtempfindlichkeit der Photozellen erreicht werden. Ebenso bedeutsam ist die Konstanz der Linien-emission in den Flammen, die es gestattet, aus der Messung nur einer Linienintensität auf die Elementkonzentration in der versprühten Lösung zu schließen, wenn man nur alle anderen äußeren Bedingungen konstant hält.

Alle diese Bedingungen sind für die Spektralanalyse der Schwer-metalle nicht erfüllt. Je größer der Linienreichtum in den Spek-tren, desto größer sind die Anforderungen an das Auflösungsver-

mögen und die Dispersion der Spektralapparate. Die Lichtstärke der Nachweislinien wird gleichzeitig so schwach, daß Photozellen und Photoelemente als Empfänger nicht mehr geeignet sind. Erst mit dem Auftauchen industriell hergestellter Photo-sekundärelek-tronenvervielfacher (photomultiplier) um 1935 konnte sich hier eine analoge Entwicklung wie bei der Flammenanalyse anbah-nen.

Diese Entwicklung begann kurz vor dem 2. Weltkrieg im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, wo Thanheiser und Heyes²⁾ eine Spektralanalyse von Stahl auf Chrom und Mangan durch lichtelektrische Messungen an Funkenspektren aus-führten; sie luden mit den erhaltenen Photoströmen Elektrometer auf. Die Bedeutung dieser Arbeiten wurde damals in Deutschland nicht erkannt, ihre folgerichtige Weiterführung durch den Aus-bruch des Krieges verhindert. In den Vereinigten Staaten führte dagegen eine enge Zusammenarbeit der optischen Industrie (Her-stellung leistungsfähiger optischer Gitter) und der modernen Ver-stärkertechnik zum Bau von Großgeräten, gern als „Analysen-automaten“ bezeichnet, die dann kurz nach dem Kriege auf dem europäischen Markt erschienen und in Deutschland unter dem Sammelnamen „Quantometer“ bekannt wurden, obwohl diese Bezeichnung nur einer bestimmten Herstellerfirma geschützt war.

Die Benutzung solcher direkt registrierenden Spektralapparate für die laufende Überwachung der industriellen Produktion be-

¹⁾ H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Verlag G. Fischer, Jena 1934.

²⁾ A. Thanheiser u. I. Heyes, Arch. Eisenhüttenwes. 11, 31 [1937].

gann vor etwa fünf Jahren in Deutschland nur verhältnismäßig zögernd. Der Referent führt dies zum Teil auf die hohen Anschaffungskosten – einige hunderttausend Mark –, z. T. aber auch darauf zurück, daß man in Deutschland keinen Anteil an den Entwicklungsarbeiten gehabt hat und auch im jetzigen Zeitpunkt ausschließlich auf ausländische Erzeugnisse angewiesen ist. Es besteht in Kreisen der Industrie eine beträchtliche Unsicherheit, welches Gerät man am zweckmäßigsten verwendet; z. T. sind auch die Möglichkeiten und Grenzen der modernen spektrometrischen Verfahren und ihr augenblicklicher Entwicklungsstand nicht hinreichend genug bekannt.

Die Initiative zweier wirtschaftlich an betrieblicher Spektralanalyse interessierter Herstellerfirmen, eine Arbeits- und Diskusstagung über spektrometrische Analysenverfahren und Geräte zu veranstalten, fand daher ein beträchtliches Echo.

Übertragung spektrographischer Arbeitsmethoden auf ein Spektrometer

S. Eckhard wendete sich nachdrücklich gegen die Auffassung, ein fachkundiger Spektralanalytiker sei für den Betrieb eines „Analysenautomaten“ nicht erforderlich, und wurde darin in der Diskussion von einem deutschen Hüttenwerk auf Grund betrieblicher Erfahrungen unterstützt, obwohl dieses ein Quantometer ohne besondere Fachkenntnisse in Betrieb genommen hatte. Zweckmäßig wird neben einem Spektrometer ein photographisch arbeitendes Gerät unterhalten; Störungen können dann, wenn sie aus dem Spektrum kommen, besser erkannt, Entwicklungsarbeiten besser verfolgt werden. Die spektrometrische Arbeitsweise beruht auf geeigneter Übernahme spektrographischer Methodik. Der Vortr. betrachtete die beiden heute vorhandenen Grundtypen von Spektrometern, deren Eigenarten bei einer solchen Übertragung beachtet werden müssen. Der eine Typ besitzt je Analysenlinie einen festeingebauten Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), bei den größeren Geräten 30 SEV und mehr. Der zweite Grundtyp ist nur mit 2 SEV ausgerüstet, von denen einer auf eine Grundelementlinie eingestellt wird. Der zweite SEV wandert am Spektrum entlang und hält nach einem vorgegebenen Programm für kurze Zeit an den Analysenlinien, während der das Intensitätsverhältnis Grundelementlinie : Analysenlinie registriert wird. Die Kosten dieses Typs sind vergleichsweise niedrig. Beim ersten Typ werden eine Zeitlang durch die Photoströme Kondensatoren aufgeladen, deren Ladung auf verschiedene Weise gemessen wird und ein Maß für die Konzentration darstellt. Der zweite Typ mißt die Intensitätsverhältnisse praktisch augenblicklich, lediglich mit einer Zeitkonstanten von 0,5 sec. Die Meßmethodik der Geräte mit feststehendem SEV ähnelt sehr dem photographischen Verfahren; es wird auch etwa die gleiche Empfindlichkeit erreicht. Diese ist beim zweiten Typ zwangsläufig geringer. In der Analysengenauigkeit sind die bewegten SEV nur geringfügig unterlegen. Ihre besonderen Möglichkeiten bei Forschungsarbeiten wurden erwähnt. Vortr. schilderte die Übertragung spektrographischer Mikroanalysenverfahren auf ein Gerät des 2. Grundtyps. Die einfache Übertragung nutzte nicht die volle Leistungsfähigkeit des Spektrometers aus, sondern ein Übergang von dem früher benutzten linienreichen Vergleichselement Co auf das linienarme Ba war erforderlich, da das Auflösungsvermögen durch nicht benutzte Co-Linien herabgesetzt ist. Substanzmengen von 0,1 mg können schnell und in großen Serien analysiert werden. Nach dem gleichen Verfahren kann spektrographisch gearbeitet werden, wenn man nach Kaiser mit einem Brückenspektrum auswertet. Dann bleibt das Laboratorium auch bei einem Ausfall des Spektrometers arbeitsfähig.

Metall-Analyse

G. Hartleif befaßt sich mit den zahlreichen Schwierigkeiten, vor denen der Analytiker im Betriebslaboratorium eines Hüttenwerks nach der Inbetriebnahme des ersten registrierenden Spektrometers steht. Hier geht der Vorteil der neuen Methodik, große Analysengeschwindigkeit bei ausreichender Analysensicherheit, leicht verloren, wenn verschiedene Stahlwerke mit ihrem stark unterschiedlichem Rhythmus im Probenanfall bedient werden sollen. Es entstehen dann durch Probenstauungen längere Wartezeiten. Bester Ausnutzungsgrad wird erreicht, wenn nur ein Stahlwerk bedient wird und dafür gesorgt ist, daß die Proben auf dem schnellsten Wege zum Quantometer fließen. 140 Proben in 8 h können dann ohne Stockung bewältigt werden. Für die Betriebsverhältnisse in deutschen Stahlwerken wird häufig die Aufstellung mehrerer kleinerer (billiger) an Stelle eines großen, vielseitigen (teueren) Gerätes vorteilhaft sein.

G. Winkler brachte bemerkenswerte Zahlen aus der Schweizer Aluminiumhütte Chippis. Das Betriebslaboratorium führte 1946–50 83–87 % aller Metallanalysen spektrographisch aus. Eine weitere Beschleunigung der Betriebsanalysen war nur noch mit

Hilfe eines direkt registrierenden Spektrometers möglich. Von 1951–53 wurden mehr als 98 % der Analysen quantometrisch ausgeführt. Im Zweischichtenbetrieb wurden täglich ca. 800 Analysen ausgeführt. (Diese Angabe führte zu einer lebhaften Diskussion, ob hier nicht das Bedienungspersonal des Gerätes überfordert ist.)

Quantometer-Optik

Weitere Vorträge befaßten sich mit spektrometrischen Einzelfragen, wobei sich teilweise für die Schwierigkeiten bemerkenswerte Lösungen abzeichnen. W. Marti berichtet über „Optische Fehlermöglichkeiten beim Quantometer“, bei denen das optische Übertragungsmaß durch zwei Fehlerquellen beeinflusst wird. Das Reflexionsvermögen des Gitters ist örtlich unterschiedlich; der Lichtstrahl wandert bei ungeeigneter Abbildung des Austrittspaltes auf der Photokathode, deren Empfindlichkeit ebenfalls ortsabhängig ist. Diese Fehler äußern sich in einer Korrelation der statistischen Streuung der einzelnen Meßkanäle. Zur Prüfung des gesamten Übertragungsmaßes wird eine Verschiebung des Funkens senkrecht zur optischen Achse bei Verwendung exzentrisch gespitster Gegenelektroden empfohlen. Abbildungsfehler des Umlenkspiegels im Gerät können mit einer Punktlichtlampe gut festgestellt werden. Die Intensitätsschwankungen infolge geometrischen Auswanderns der Lichtquelle können weitgehend ausgeglichen werden, wenn man, wie M. Nordmeyer berichtete, die Ausleuchtung des Quantometers mit dem Linsenraster vornimmt. Diese Methode wurde vor längerer Zeit von Preuss³⁾ für Spektrographen angegeben und jetzt von Nordmeyer auf Spektrometer übertragen. Durch das Linsenraster wird die Lichtquelle in eine große Zahl stark verkleinerter Bilder zerlegt. Ein geringfügiges Auswandern der Lichtquelle hat nur zur Folge, daß auf der einen Seite einige kleine Bilder das Objektiv verlassen, während auf der anderen die gleiche Zahl einwandert. Bei Benutzung eines Linsenrasters sind auch die Spektrallinien besser definiert, weil das Auflösungsvermögen besser wird und die Abbildung immer durch die gleiche Phasenfläche des Gitters geschieht. Infolgedessen können die Sekundärspalte enger gewählt und so ein besseres Intensitätsverhältnis Linie zu Untergrund erreicht werden.

Während die spektrometrische Analyse von Stahl viel benutzt wird, macht sie bei Roheisen immer noch Schwierigkeiten. An weiß erstarrten Proben werden bessere Ergebnisse erzielt als an grau erstarrten. Langendijk wandte daher seine Aufmerksamkeit der Probenahme zu und empfahl zwischen zwei Kupferplatten gegossene Plättchen 30×70×8 mm, die wenig Bearbeitung erfordern. W. Marti suchte Anregungsbedingungen, unter denen sich Stahl- und Gußproben nach den gleichen Eichkurven analysieren lassen. Es gelingt das am ehesten mit unipolaren Stromimpulsen. Bei solchen Elementen, die im Gefüge des Stahles Carbide bilden, sind jedoch die Abweichungen größer als bei den anderen Elementen. Alle Arbeiten mit unterschiedlichen Anregungsbedingungen bleiben unbefriedigend, da sie rein empirischer Natur sind und eine sichere Erklärung für den Erfolg nicht gegeben werden kann. Für den praktischen Analytiker sind aber Verbesserungen und vor allem Vereinfachungen auf dem Gebiete der Anregung sehr erwünscht. M. Nordmeyer hat sich deswegen mit der „Übertragung der Impulsentladungsmethode von Woroncow⁴⁾ auf das Quantometer“ befaßt, die den Einfluß dritter Partner und der Probenstruktur weitgehend ausschalten soll. Eine einzige explosionsartige Kondensatorentladung sehr hoher Energie und einer Dauer zwischen 10⁻⁵ und 10⁻³ sec setzt an einem Punkt der Metallprobenoberfläche an. Das dort aus dem aufgeschmolzenen Krater verdampfende Material wird spektrochemisch untersucht. Bei diesem Verfahren findet eine Anreicherung bestimmter Elemente an der abgefunkten Oberfläche, wie er sich sonst im Verlauf der Abfunckurven zu erkennen gibt, nicht statt. Wahrscheinlich wird auch der puffernde Einfluß bestimmter Elemente im Plasma wegen des rapiden Temperaturanstiegs stark reduziert. Woroncow hatte seine Versuche spektrographisch ausgeführt. Bei Übertragung auf ein Spektrometer gerät man bei Benutzung nur einer sehr lichtstarken Entladung in den Sättigungsbereich der Multiplier, wo ihr Lichtstrom nicht mehr der Intensität des Lichtes proportional ist. Nordmeyer unterteilt deshalb die einmalige Entladung in eine Vielzahl kleiner Explosionen, die er jeweils an einer frischen Probenstelle einschlagen läßt. Damit verbindet sich der Vorteil, einen besseren Mittelwert für die Probenzusammensetzung zu gewinnen. Während Woroncow entweder Glimmerscheiben mit einem feinen Loch benutzte oder die Probenoberfläche mit einem feinen Ölfilm überzog, der an einer Stelle vom Funken durchschlagen wurde, benutzt Nordmeyer wegen der besseren Reproduzierbarkeit eine Kunststoffolie definierter Dicke. Die ersten Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, daß das Verfahren einige Schwierigkeiten der spektrometrischen Metallanalyse beheben könnte.

³⁾ E. Preuss, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 4, 163 [1954].

⁴⁾ G. Woroncow, Sawod. Lab. (russ.) 19, 1180 [1953].

Analyse der Nichtmetalle

Von den nichtmetallischen Bestandteilen des Stahls: Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Arsen und den Gasen Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist nur die Bestimmung von Phosphor und Arsen mit den üblichen, luftgefüllten Spektrometern mit ausreichender Genauigkeit möglich. Th. K. Willmer und W. Liedtke untersuchten die Möglichkeiten der Kohlenstoff-Bestimmung mit dem normalen Quantometer und griffen dabei auf die Linie C III 2297 Å zurück, die für spektrographisches Arbeiten schon früher empfohlen wurde. Zur Erzeugung dieser doppelt ionisierten Kohlenstofflinie ist eine Funkenanregung mit besonders funkenähnlichem Charakter erforderlich, die für die Bestimmung anderer Elemente bisher als ungeeignet galt. Bei geeigneter Wahl der Anregungsbedingungen, Verwendung von Silberelektroden als Gegenelektrode und Verlängerung der Vorfunkzeit gelingt es ihnen, die Elemente Kohlenstoff, Mangan, Chrom, Kupfer und Silicium in Stahl aus einer Aufnahme gemeinsam zu bestimmen.

Die empfindlichsten Nachweislinien (Resonanzlinien) von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel liegen im kurzwelligen Ultraviolett zwischen 1950 und 1650 Å außerhalb des Arbeitsbereiches der in Luft arbeitenden Spektrometer. Dieses Gebiet ist nur Vakuum-spektrometern zugänglich, die neuerdings von einigen Firmen industriell hergestellt werden. Über ein solches Gerät („Quantovac“ Arl, Lausanne) wurde vom Hersteller berichtet; betriebliche Erfahrungen aus Hüttenwerken liegen noch nicht vor. Es gehen Versuche dahin, die Elemente C, P und S mit nur einer Gegenelektrode (Silber) und nur einer Anregung, also in einer Aufnahme zu analysieren. Die Ergebnisse können dann nicht für alle drei Elemente optimal sein, vielleicht sind sie aber ausreichend. Weitere Ergebnisse müssen abgewartet werden.

Damit ist die Frage der geeigneten Gegenelektrode angeschnitten. In der Stahlanalyse ist die frühere Technik zweier stäbchen- oder zylinderförmiger Elektroden aus dem gleichen Material wegen der schwierigen Bearbeitung völlig der *point-to-plane*-Methodik gewichen, bei der hauptsächlich spektralreine Kohlen als Gegenelektroden benutzt werden. (Für die Spurenanalyse in

Reinstaluminium, 99,99 und besser, wird die *point-to-plane*-Technik mit Gegenelektroden aus dem gleichen Analysenmaterial verwendet.) Aus dem Blickfeld des Herstellers referiert H. Rüssmann über die verschiedenen Einflüsse, die sich bei der Benutzung von Spektralkohlen als Gegenelektroden ergeben. Ausgehend von der Wahl der richtigen Elektroden für die einzelnen Analysenprogramme wurde die Abhängigkeit der Integrationszeit von der Dichte und der Körnung des Spektralkohlematerials behandelt. Es wurde weiter auf die Einflüsse der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit eingegangen und der Zusammenhang zwischen der Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse und den Abmessungen der Kohlen (Durchmesser und Länge) sowie ihrer Geradheit (Justierungsschwierigkeiten) diskutiert. Die Diskussion zeigte, daß noch Wünsche der Verbraucher offen blieben.

Die Spektralanalyse fester Metallproben liefert nicht wie die chemische Analyse ohne weiteres die Konzentrationen der gesuchten Elemente. Aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen lassen sich nur Schlüsse auf Konzentrationsverhältnisse ziehen. Will man Konzentrationen angeben, so müssen sämtliche Begleitelemente analysiert werden. Es ist dann eine Umrechnung notwendig. Bei der Stahlanalyse mit dem Quantometer wird die Belichtungszeit durch eine Eisen-Linie gesteuert, die einen Kondensator auf eine vorgegebene Spannung auflädt. Das setzt einen gleichbleibenden Eisen-Gehalt voraus. Mit steigendem Legierungsgehalt, d. h. abnehmendem Eisen-Gehalt muß eine Korrektur angebracht werden. G. Wollweber gab eine „Einfache Methode zur Bestimmung der Grundelement-Korrektur“ an. Zu ihrer Ermittlung sind zunächst eine Reihe von Proben gleichen Elementgehaltes aber wechselnden Eisen-Gehaltes erforderlich. Für diese wird die Eisen-Linie „profilert“, d. h. es wird durch Abtasten des Spektrums in der Umgebung der Linie das Verhältnis zwischen Untergrund und Linie plus Untergrund ermittelt. Hieraus läßt sich graphisch eine Korrekturkurve zeichnen, die für den praktischen Gebrauch in die Skalenteile des Empfindlichkeitsreglers des Eisen-Kanals überführt wird. Diese bei Funkenanregung erprobte Näherungsmethode ergibt bei vielen Stahlqualitäten genügend genaue Werte für die laufende Betriebsanalyse. [VB 33]

Eigenschaften poröser Stoffe

24. bis 27. März 1957 in Bristol

Die Colson Research Society, eine Gesellschaft der Freunde der Universität Bristol, die jährlich ein internationales Symposium veranstaltet, hielt vom 24. bis 27. März 1958 eine Diskussions-tagung über poröse Stoffe ab, die von Prof. D. H. Everett (Bristol) vorbereitet wurde.

Die Struktur poröser Stoffe, wie etwa technischer Adsorbentien oder Katalysatoren, ist sehr komplex und weist ein Spektrum von Porengrößen auf. Besondere Verhältnisse liegen dann vor, wenn die Poren so geringe Größe besitzen, daß sie mit molekularen Abmessungen vergleichbar sind, wie etwa in feinstporigem Silicagel, in Aktivkohlen oder den regelmäßig aufgebauten porösen Kristallen. Die Frage, inwieweit unter solchen extremen Umständen die BET-Methodik noch zulässig und die Angabe von Oberflächengrößen sinnvoll ist, wurde besonders im Anschluß an ein Referat von Wynne-Jones (New Castle upon Tyne) diskutiert, der für eine aus Hexachlorbenzol hergestellte Aktivkohle eine Oberflächengröße von 2300 m²/g angab! Barrer (London), der über Struktur und Adsorption poröser Kristalle berichtete (schichtförmige Bentonite, Clathrat-Verbindungen, Molekularsiebe vom Zeolit-Typ) vertrat die Ansicht, daß man lediglich von einem Monoschicht-Äquivalent sprechen könne.

Für die Bestimmung von Porenverteilungen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung: (1) das Quecksilberporosimeter für relativ weite Poren > 300 Å (Diskussionsbeitrag S. Kruyer, Geleen), (2) die elektronenmikroskopische Untersuchung (z. B. Abdruck der Oberfläche eines reduzierten Magnetit-Einkristalls als Beispiel für die Porosität eines geschmolzenen Ammoniak-Katalysators), (3) Messung der Permeabilität von Gasen und Flüssigkeiten, (4) die Kleinwinkel-Röntgenmethode und (5) besonders die Hysteresiserscheinungen bei der Ad- und Desorption.

Bei der üblichen Anwendung der Kelvin-Gleichung ist zu berücksichtigen, daß neben der Kapillarkondensation gleichzeitig Mehrfachschichten-Adsorption an den Wänden der noch nicht gefüllten Poren eintritt. Einerseits dient daher nur ein Teil der adsorbierten Menge zur Füllung der Poren, andererseits wird der Porenradius durch die Adsorptionsschicht auf einen „effektiven“ Radius verringert, der für die Kapillarkondensation maßgebend ist. Für die Berechnung von Porenverteilungen unter Berücksichtigung dieser Korrekturen sind eine Reihe von numerischen Methoden ausgearbeitet. Es wurde erörtert, bis herunter zu

welchen Radien die Kelvin-Gleichung anwendbar ist (10 bis 15 Å), wie sich die Oberflächenspannung des Adsorbates ändert und ob die Desorptions- oder Adsorptionsisotherme oder eine Mitteilung (Kiselev, Moskau) zu verwenden ist. De Boer (Geleen) gab eine Systematik der Hysteresiserscheinungen (5 Typen), deren Zustandekommen an Hand von Modell-Kapillarsystemen erläutert wurde. Es ergibt sich hieraus, daß aus der Form der Hysteresis wichtige Schlüsse über die Gestalt der Poren gezogen werden können: einseitig geschlossene Kapillaren ergeben keine Hysteresis, die oft diskutierten „ink-bottle“-Poren scheinen, wenn überhaupt, nur selten aufzutreten und die Mehrzahl der Fälle kann mit Hilfe des Modells beiderseits offener Röhren oder Spalte behandelt werden.

Bemerkenswert ist, daß die Porengrößenanalyse durch Summierung der schrittweise bei der Desorption freigelegten Oberflächengröße ebenfalls zu einer Angabe der Oberflächengröße führt (kummulative Oberflächengröße), die im allgemeinen mit der unabhängig davon bestimmten BET-Oberfläche gut übereinstimmt oder nur wenig (< 10%) größer ist; wiederum eine Stütze der BET-Methode, deren theoretische Begründung bekanntlich so erhebliche Mängel aufweist. Aus dem gesamten Porenvolumen V_p (aufgenommenes Flüssigkeitsvolumen beim Sättigungsdruck) und der Oberflächengröße S kann ein mittlerer Porenradius \bar{r} berechnet werden: $\bar{r} = 2 V_p / \gamma S$. Der Faktor γ ergibt sich durch Vergleich von \bar{r} mit dem Wert aus der Porengrößenverteilung auf Grund der Ad- und Desorptionshysteresis und kann andererseits für verschiedene Modellporensysteme berechnet werden (Everett, Bristol). Eine statistische Beschreibung der Struktur und Eigenschaften (Gaspermeabilität, elektrischer Widerstand) poröser Systeme wurde von Flood (Ottawa) in einem verlesenen Referat vorgenommen. Hierbei wird eine „Persistenz der Konfiguration“ eingeführt, die zum Ausdruck bringt, in welchem Maße die Struktur in aufeinanderfolgenden Schichten eines porösen Systems erhalten bleibt.

Dacey (Kingston, Canada) berichtete über Knudsen-Strömung und Oberflächendiffusion von Gasen in Saran-Aktivkohle (Pyrolyse von Polyvinylchlorid), die aus einem System einheitlicher Mikroporen mit kleinsten Verengungen von 10–15 Å besteht. Aktivierungsenergien von etwa 80% der Adsorptionswärme wurden für die Oberflächendiffusion von Argon, Methan usw. beobachtet. Kington (London) berichtete über Messungen von Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Deuterium, die sich etwa um den Betrag der Nullpunktsenergie unterscheiden. Haul (Bonn) dis-

kutierte die Unterschiede beim Transport adsorbierter Molekeln in porösen Medien, die aus Teilchen mit energetisch heterogenen und homogenen Oberflächen bestehen.

Die Struktur von Silicagel wurde in mehreren Beiträgen diskutiert. *Foster* (Englefield, England) schilderte Versuche, die zeigten, daß mit steigendem p_H bei der Fällung Silicagel mit größeren Porenradien entstehen. *Kiselev* (Moskau) betonte, daß neben den geometrischen Faktoren, die chemischen Eigenschaften der Silicagel-Oberfläche für das Adsorptionsverhalten maßgebend sind. Als Beispiel wurde die Adsorption von Benzol behandelt, die auf Grund der Porengröße und der Zahl der Hydroxyl-Gruppen (Größenordnung $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/m²) berechnet werden kann. *Kiselev* berücksichtigt sowohl die vertikale Wechselwirkung Adsorbat-Adsorbens (Gleichgewichtskonstante K_1) als auch die horizontale Wechselwirkung Adsorbat-Adsorbat (Gleichgewichtskonstante K_n) und gelangt zu folgenden Gleichungen, die für $K_n = 0$ in die Langmuir- bzw. BET-Gleichung übergehen:

$$\text{Monoschicht Adsorption: } x = \frac{\Theta}{K_1(1-\Theta)(1+K_n\Theta)}$$

$$\text{Mehrschicht Adsorption: } x = \frac{\Theta(1-x)^2}{K_1(1-\Theta[1-x])(1+K_n\Theta[1-x])}$$

$$x = p/p_0 = \text{relativer Druck, } \Theta = v/v_m = \text{Oberflächenbedeckung}$$

Die Strukturänderungen beim Sintern von Silicagel wurden auch von *Imelik* (Paris) behandelt, der fand, daß die Adsorption von relativ kleinen Mengen von Ca-, Na- und K-Ionen beim anschließenden Erhitzen selbst bei niedrigen Temperaturen (150 °C) die Textur des Silicagels grundlegend ändert, während Eisen Ionen nur geringfügigen Einfluß haben. [VB 29]

Chemical Society

Symposium über anorganische Chemie, Bristol

31. 3. bis 2. 4. 1958

Aus den Vorträgen:

G. Gee, Manchester, berichtete über den Nachweis der Molekeln S_2 , S_6 und S_8 in flüssigem und gasförmigem Schwefel. In flüssigem Schwefel wurden sie mit Sicherheit identifiziert. Daneben wurde erkannt, daß langkettige Diradikale, vor allem in hochviscosen, flüssigem Schwefel, in einem wesentlichen Maße anwesend sein müssen. Die Konzentration dieser Diradikale wurde durch paramagnetische Resonanzmessungen bestimmt. Die Umwandlungen der einzelnen Molekelarten ineinander scheinen demnach gewöhnlich über Kettenpolymere, die Radikale sind, zu verlaufen.

C. F. Bevington, Bristol, arbeitete über die Verhinderung der Polymerisation der niedrig schmelzenden Modifikation des SO_3 . Die Polymerisation des reinen, flüssigen SO_3 kann unterdrückt werden, solange man es auf Temperaturen oberhalb von 30 °C hält; hingegen können Proben, die mehr als 0,02 % Wasser enthalten, auch unterhalb dieser Temperaturen für längere Zeit stabil bleiben. Brauchbare Inhibitoren für die Polymerisation sind B_2O_3 , BCl_3 und $SbCl_5$ in Konzentrationen von 1 % und weniger.

M. Becke-Goehring, Heidelberg, behandelte Additionsverbindungen des SO_3 . Die Lewis-Säure-Base-Reaktion von Donator-Atomen mit SO_3 erlaubt einen ausgezeichneten Vergleich der Donator-Eigenschaften der Elemente der V. Gruppe. Es wurden die Donator-Eigenschaften der Triphenyl-Verbindungen von N, P, As, Sb und Bi studiert. Mit SO_3 ergab sich eine Reihe von einander sehr unähnlichen Verbindungen, z. B. $(C_6H_5)_3P-SO_3$, $(C_6H_5)_3As-SO_3$, das leicht in $(C_6H_5)_3AsO$ übergeht, und $(C_6H_5)_3Sb-O-SO_3$. Vom Wismut wurde ein vollkommen stabiles Addukt, $(C_6H_5)_3BiSO_3$, dargestellt — ein bemerkenswertes Beispiel für die bis dahin noch kaum erkannten Donator-Eigenschaften des Wismuts.

F. Fehér, Köln, zeigte, daß die Tendenz des Schwefels Kettenmolekeln zu bilden größer ist als ursprünglich angenommen wurde. Verbindungen wie H_2S_2 oder S_2X_2 (X = Halogen oder Pseudohalogen) sind Glieder einer homologen Reihe, in der die Länge der Schwefelkette bis zu 100 Atomen ansteigen kann. Die niederen Glieder der Reihe sind rein dargestellt worden; sie sind bei der Synthese anderer langkettiger Schwefel-Verbindungen brauchbar. Betrachtet man die Verbindungen als Derivate des entspr. Hydrids bzw. Sulfans, so kann man eine systematische Nomenklatur für alle schwefelhaltigen Kettenverbindungen aufstellen.

R. N. Hazeldine, Manchester, gab einen Überblick über schwefel- und fluorhaltige Verbindungen. Die mannigfachen Verbindungen wurden nach Struktur und Reaktivität eingeteilt. Letztere reicht von sehr stabilen, weitgehend inerten Verbindungen über hydrolysierbare Verbindungen mit der Gruppe $-SF_5$ zu den sehr reaktionsfähigen Verbindungen mit einer $-SF_2$ -Gruppe. Experimentell

wurde gezeigt, daß die Säure CF_3SO_3H in Eisessig eine stärkere Säure als Perchlorsäure oder Schwefelsäure ist. Daneben bildet diese Säure eine Reihe von thermisch stabilen Derivaten.

D. P. Craig, Oxford, diskutierte die theoretischen Abhandlungen, die zur Beschreibung einiger Bindungsstärken in Schwefel-Verbindungen beigetragen haben. Der Mangel an spektroskopischen Daten dieses Elements verhindert eingehende Berechnungen, so daß Theorien über die Bindungsstärke in Schwefel-Verbindungen größtenteils qualitativer Natur bleiben. Zu den relativ gut zu beschreibenden Merkmalen gehört, daß kleine und sehr elektro-negativ Liganden, wie z. B. im SF_6 , bestimmte charakteristische Bindungsbahnen hervorrufen können.

Nach *F. H. Pollard* und *D. J. Jones*, Bristol, kann die Papierchromatographie zur Aufklärung komplexer Reaktionen, wie sie z. B. beim Zerfall der Thioschwefelsäure auftreten, gut benutzt werden. [VB 28]

GDCh-Fachgruppe

„Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen

28. März 1958, Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

K. LANG, Mainz: Veränderung des Nährwertes von Milcheiweiß bei der Behandlung der Milch.

In der neueren Zeit wurde des öfteren diskutiert, ob die thermische Behandlung der Milch ihren Nährwert vermindere. Die chemische Untersuchung pasteurisierter oder thermisch noch intensiver behandelter Milch ergibt, daß durch die Hitzebehandlung eine mehr oder minder starke Zerstörung hitzelabiler Vitamine bewirkt wird. Eigene Fütterungsversuche an größeren Gruppen von Ratten zeigten, daß durch die thermische Behandlung der Nährwert des Milcheiweißes (gemessen am Wachstumstest) wesentlich verbessert wird, und zwar zunächst umso stärker, je intensiver die Hitzebehandlung war. Dies geht aus den folgenden Versuchsdaten hervor: Die „Protein efficiency“ (die durch 1 g Nahrungseiweiß bedingte Gewichtszunahme) war im Mittel von je 40 männlichen Tieren für Rohmilch 3,03, pasteurisierte Milch 3,25, Kondensmilch 3,40, Sterilmilch 3,47, pasteurisierte und dann (wie oft im Haushalt üblich) aufgekochte Milch 3,48, Magermilchpulver nach dem Sprühverfahren hergestellt 3,57, Magermilchpulver nach dem Walzenverfahren hergestellt 3,71. Bei noch stärkerer Hitzeeinwirkung, kenntlich an der dann auftretenden Verfärbung der Produkte nimmt dann die biologische Wertigkeit des Eiweiß rasch ab. Derartige Ergebnisse werden immer dann erhalten, wenn man die Vitaminzufuhr in der Diät nicht zum begrenzenden Faktor der Ernährung macht. Die Vitaminzufuhr läßt sich heute mit Leichtigkeit durch natürliche Vitaminquellen oder industriell hergestellte Vitaminpräparate optimal gestalten. Eine Verminderung des Vitamingehaltes der Milch durch Pasteurisierung oder anderweitige Behandlung wird daher im Rahmen einer vernünftigen Ernährung durch die bedeutende Verbesserung der biologischen Wertigkeit des Eiweißes mehr als überkompensiert. Es besteht daher kein Grund, die Pasteurisierung der Milch fallen zu lassen.

Die Angaben von *H. Fink*, daß Magermilchpulver Lebernekrosen erzeugende Eigenschaften habe, konnte in Versuchsreihen des Vortr. nicht bestätigt werden. Die vom Vortr. untersuchten Magermilchpulver enthielten keinen Lebernekrosen erzeugenden Faktor. Bei sehr niedriger Eiweißzufuhr in Form eines Milchpulvers (5 % der Diät) wachsen die Tiere nicht und zeigen schwere Leberveränderungen. Je höher man jedoch die Eiweißzufuhr wählt, je mehr Milchpulver man also verfüttert, umso besser wird das Wachstum und der Leberbefund der Tiere. Bei einer Eiweißzufuhr von 12,6 % und darüber sind Leberveränderungen nicht mehr nachweisbar. Diese Versuchsergebnisse werden erhalten, gleichgültig ob man Vollmilchpulver, nach dem Sprühverfahren hergestelltes Magermilchpulver oder nach dem Walzenverfahren hergestelltes verwendet. Man kann sie auch mit anderen Eiweißquellen erhalten.

C. H. BRIESKORN, Münster: Der Tryptophan-Peptid-Wert als Beurteilungsgrundlage für den Kollagen- und Elastin-Anteil in Fleischerzeugnissen.

Zur Ermittlung des Kollagen- und Elastin-Gehaltes von Fleischerzeugnissen wird ein indirekter Weg empfohlen, beruhend auf der Bestimmung des Anteiles der hochwertigen Eiweißstoffe. Als Maßstab für die biologische Wertigkeit dient der Gehalt an Tryptophan. Dieses ist in Muskelfleisch relativ reichlich vorhanden, fehlt dagegen im Bindegewebe. Die Bestimmung des Tryptophans gelingt durch Auswertung des Farbproduktes, welches bei der Reaktion nach *Hopkins-Cole* in der Modifikation von *Winkler* entsteht. Das Verfahren führt bei Fleisch- und Fleischerzeugnissen zu

gut übereinstimmenden Ergebnissen, wenn bestimmte Arbeitsvorschriften beachtet werden. Infolge der gewählten Versuchsbedingungen ergibt sich aus der Farbreaktion ein höherer als der tatsächlich vorhandene Gehalt an Tryptophan. Die unterschiedlichen Resultate verursacht das in peptidischer Bindung vorliegende Tryptophan. Tryptophan-Peptide reagieren bei der Farbreaktion erheblich intensiver als äquivalente Mengen freien L-Tryptophans. Für das Ergebnis der Bestimmung nach Hopkins-Cole wird daher die Bezeichnung Tryptophan-Peptid-Wert (T.P.-Wert) vorgeschlagen. Aus dem T.P.-Wert läßt sich der Gehalt eines Fleisches oder eines Fleischerzeugnisses an Bindegewebe errechnen. Multipliziert man den T.P.-Wert mit dem Faktor 0,7, so ergibt sich in guter Annäherung der L-Tryptophan-Gehalt des betreffenden Fleisches oder Fleischerzeugnisses.

ANITA MENDER, Detmold: *Untersuchungen über den Einfluß der Lagerung und verschiedener technologischer Verfahren auf den Vitamin-E-Gehalt von Getreidenahrungsmitteln.*

Ohne nähere Differenzierung wurde jeweils der Gesamt-Tocopherol-Gehalt als „Vitamin E“ bestimmt.

In Getreidemahlprodukten steigt der Gehalt mit dem Ausmahlungsgrad in guter Parallele zum Gehalt an Asche und Fett. Das hellste Weizenmehl, Type 405, besaß noch 45 % des im Korn vorhandenen Vitamin-E-Anteiles. Mittlere Behandlung mit Agene bzw. Benzoylperoxyd minderte den Gehalt um 33,6 bzw. 48,2 %. Bei Anwendung hydrophiler Mehlerverbesserungsmittel ohne Bleichwirkung (Kaliumbromat, Ammoniumpersulfat oder Ascorbinsäure) war kein nachteiliger Einfluß festzustellen. In Weizenmehlen und Weizenschroten, die in Papiersäcken bei Raumtemperatur lagerten, setzte nach 3–4 Monaten allmählicher Tocopherol-Rückgang ein, der aber selbst nach 9 Monaten kaum über 30 % hinausging. Dagegen verloren die untersuchten Roggenschrote bereits in 2 bis 4 Monaten etwa 30 % ihres Tocopherol-Gehaltes. Der Vergleich mehrerer Weizenmuster sehr unterschiedlicher Keimfähigkeit ließ ein gewisses Absinken des Tocopherol-Gehaltes mit abnehmender Keimfähigkeit erkennen. Eine direkte Parallele ergab sich jedoch nicht. Hitzegeschädigter Weizen mit nur 1 % und ein überlagerter Weizen mit nur 3 % keimfähigen

Körnern zeigen noch rund 70 % des durchschnittlichen Vitamin-E-Gehaltes. Das Ausbacken hatte in der Krume von Weißbrot im Mittel 5 %, in der Krume von Mischbrot und Schrotbrot 5–15 % Vitamin-E-Rückgang zur Folge. Brotkruste wies rd. 43 % Tocopherol-Verlust auf. Stärkere Einbußen ergaben sich auch für Pumpernickel mit 20–30 % und vor allem für Knäckebrot mit 40–50 %. Das Rösten von Zwieback verursachte nur geringe Schäden. Walzentrocknung von sog. Getreideschleierflocken gab Verluste zwischen 23 und 58 %, Teigwarenherstellung 40 bis 65 %, die Präparation von Haferflocken durch Dämpfen und Darren im Mittel 15 % Verlust.

Grundsätzlich sind die Tocopherole oxydationsempfindlich, aber hitzestabil bis ca. 200 °C. Wenn gewisse Backverluste festgestellt wurden, so sind diese nicht als direkte thermische Schäden zu werten, sondern sie müssen mit oxydativen Einflüssen eventuell enzymatischer Art in Zusammenhang gebracht werden.

B. RÖSSLER, Krefeld: *Untersuchung der Luft auf Verunreinigungen.*

Auf die Reinhaltung der Luft wird in letzter Zeit größerer Wert gelegt. Vortr. hat sich seit zwei Jahren mehrmals mit Luftuntersuchungen befassen müssen. Die Untersuchungen werden zwar meist von Spezialinstituten vorgenommen, da die Meßapparate aber einer ständigen Wartung bedürfen und auch laufend Messungen durchgeführt werden müssen, wird es für durchaus möglich gehalten, daß die amtlichen chemischen Untersuchungsämter herangezogen werden, um solche Messungen vorzunehmen. So ist das Chemische Untersuchungsamt der Stadt Krefeld von der Bundesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin, bereits mehrmals für solche Bestimmungen in Anspruch genommen worden.

Luftverunreinigungen können verursacht werden: 1. durch Staub und Ruß und 2. durch Gase, die zum Teil Geruchsbelästigungen hervorrufen, zum Teil Pflanzen mehr oder weniger schädigen, mitunter beides verursachen. Es wurde die *Liesegang*-Apparatur geschildert, mit der die Messungen ausgeführt wurden. Auch mit dem „Dräger-Gasspürgerät“ sind mit gutem Erfolg Luftuntersuchungen möglich. [VB 27]

Rundschau

Durch Verbrennung von Zirkonium in Sauerstoff erhielten *W. L. Doyle, J. B. Conway* und *A. V. Grosse* eine Flammentemperatur von etwa 4930 °K. Das feinteilige Metall ist außerordentlich reaktionsfreudig; daher wurde die Zuleitung in die Sauerstoff-Flamme unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen vorgenommen. Etwas H₂ strömte zur Zündung voran, dann wurde das feinteilige Zirkonium (ca. 75 µ) mit geringem Argon-Überdruck eingeblasen. Es verbrannte mit sehr heller Flamme (200 000 Kerzen) fast vollständig zu Zirkondioxyd. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 248 g Zr und 90 l O₂/min. Die Temperatur wurde aus den thermodynamischen Daten des ZrO₂ berechnet. Es ist die bisher höchste Temperatur für eine Metallflamme bei 1 atm. (*J. inorg. nuclear Chem.* 6, 138 [1958]). —Eb. (Rd 165)

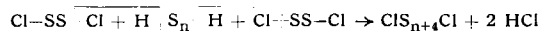
Elektrolyse von Silber- und Cadmiumnitrat in Acetonitril an Pt-Elektroden untersuchten *Hans Schmidt* und *H. Stange*. Bei der Elektrolyse von AgNO₃ tritt im Anodenraum Braunfärbung auf. Sie entsteht durch Bildung einer Verbindung zwischen Ag²⁺ und N₂O₅. Durch Zugabe von Anilin läßt sich nachweisen, daß an der Anode intermediär ein NO₃-Radikal entsteht (Bildung von Anilinschwarz). Ob dabei Ag⁺ durch NO₃-Radikal, N₂O₅ oder einfach durch anodischen Elektronenentzug gebildet wird, ist noch nicht entschieden. — Elektrolysiert man Cd(NO₃)₂, so wird kathodisch Cd und CdO abgeschieden, in der Lösung ist Nitrit nachweisbar. Es entsteht durch Reaktion von Cd mit dessen Nitrat. Anodisch tritt keine Braunfärbung auf, dagegen ist wiederum N₂O₅ nachweisbar, das ebenfalls durch Zerfall des NO₃-Radikals in O₂ und N₂O₅ entstanden sein dürfte. (*Z. anorg. allg. Chem.* 293, 274 [1958]). —Gä. (Rd 140)

Die Szillard-Chalmers-Reaktion an Ferrocen, Bis-cyclopentadienyl-eisen(II), untersuchten *N. Sutin* und *R. W. Dodson*. Das Ferrocen wurde in Quarzampullen im Brookhaven-Reaktor bestrahlt und das Endprodukt durch Extraktion in Wasser-, Aceton- und Hexan-Fractionen zerlegt, die einzeln untersucht wurden. Etwa 12 % der ⁵⁹Fe-Aktivität lagen in Form der ursprünglichen Verbindung vor. Durch Erhitzen der bestrahlten Proben wurde die Ausbeute auf etwa 21 % gesteigert. Die Menge anorganisches Eisen wurde durch thermische Behandlung der bestrahlten Kristalle verringert, ein Effekt, der von der Bestrahlungsdosis schnell-

ler Neutronen abhängig zu sein scheint. Als primäre Reaktionsprodukte dürften sich freie Fe-Atome oder -Ionen sowie Fe-Monocyclopentadienyl-Radikale in n,γ-Prozessen gebildet haben, ferner freie C₅H₅-Radikale und andere organische Radikale. — Nachträgliche starke γ-Bestrahlung änderte die Verteilung der radioaktiven Produkte nicht. (*J. inorg. nuclear Chem.* 6, 91 [1958]). —Eb. (Rd 164)

Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak mit bekannter Konzentration und niedriger Zersetzungsrate für physikalische Untersuchungen stellte *G. Ebert* durch vorsichtige thermische Zersetzung von Natriumazid und Aufkondensieren von Ammoniak auf das entstandene Natrium her. Ein Anfangsvakuum von 10⁻² bis 10⁻³ Torr reichte aus, da durch sachgemäßes Ausheizen und „Gettern“ der Apparatur Reste von H₂O-Dampf, O₂ und CO₂ entfernt wurden. Das Gettern geschah durch Zersetzen von 50 bis 80 mg Natriumazid in einer vorgeschalteten Falle. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen 0,01 bis 0,4 Mol/l und konnten auf 1 bis 2 % genau eingestellt werden; die Zersetzungsraten wurden zu etwa 3 % pro h bei 25 bis 27 °C und zu weniger als 0,1 % pro h bei –35 °C bestimmt. (*Z. anorg. allg. Chem.* 294, 129 [1958]). —Eb. (Rd 166)

Chlorsulfane, S_nCl₂ und Bromsulfane S_nBr₂. Chlorsulfane (n = 3–8) werden durch Reaktion von Sulfanen, H₂S_n mit S₂Cl₂ nach dem Schema



erhalten. Überschüssiges S₂Cl₂ wird destillativ entfernt. Es wurden nach dieser Methode die schon mit SCl₂ erhaltenen S₃₋₆Cl₂¹⁾ sowie die erstmals synthetisierten S₇₋₈Cl₂ gewonnen (Ausbeuten fast quantitativ). Werden diese Chlorsulfane, bei Zimmertemperatur mit trockenem HBr behandelt, dann entstehen praktisch quantitativ die entspr. Bromsulfane, S₃₋₈Br₂, dunkelbraunrote Öle, deren Farbe — im Gegensatz zu Sulfanen und Chlorsulfanen — mit steigender Kettenlänge heller wird. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Dichte- und Viscositätsmessungen sowie Aufnahme der Ramanspektren charakterisiert. (*F. Fehér* und *S. Ristic*, *Z. anorg. allg. Chem.* 293, 307, 311 [1958]). —Gä. (Rd 141)

¹⁾ *F. Fehér* u. Mitarb., *Z. Naturforsch.* 11b, 605 [1956]; *Z. anorg. allg. Chem.* 290, 303 [1957].