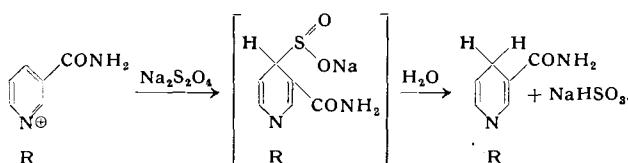


Zum Mechanismus der Reduktion von Pyridiniumsalzen mit Natriumdithionit

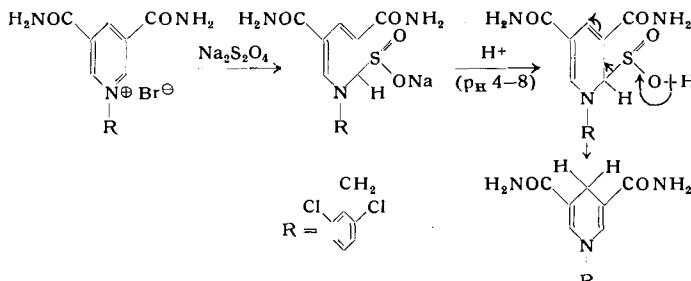
Isolierung eines kristallinen Intermediärproduktes

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS und Dipl.-Chem. H. SCHÜLY
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die Reduktion von DPN^+) und anderen Pyridiniumsalzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ führt bekanntlich zu DPNH bzw. den entspr. anderen Dihydropyridinen. Diesen kommt nach Karrer¹⁻³⁾ die ortho-, nach anderen Autoren^{4, 5)} die para-Dihydro-Struktur zu. Bei dieser Reaktion wurde schon frühzeitig die intermediente Bildung einer tiefgelb bis orange gefärbten Lösung beschrieben. Die tieffarbige Intermediärstufe wurde lange Zeit für ein Semichinon gehalten und von Yarmolinsky und Colowick⁶⁾ beim DPN^+ auf Grund spektroskopischer Befunde ohne Isolierung als Addukt des Sulfnat-Anions an das Pyridiniumsalz gedeutet. Die Bildung von DPNH wurde daher wie folgt formuliert:



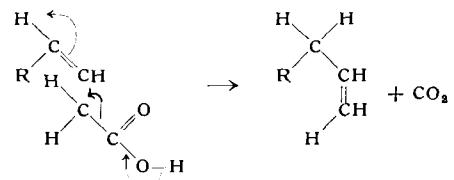
Durch Behandlung mit NaBH_4 konnten wir in den letzten Jahren aus verschiedenen Pyridiniumsalzen Dihydro-pyridine gewinnen, welche sich von den Dithionit-Produkten in charakteristischer Weise unterscheiden⁷⁾. Insgesamt haben wir nun acht derartige Isomerenpaare in Händen, denen o- bzw. p-Dihydropyridin-Struktur zukommt. Von Pyridiniumsalzen verschiedener Substitution wurden kristalline Anionenaddukte mit CN^- , O_2NCH_2^- ,



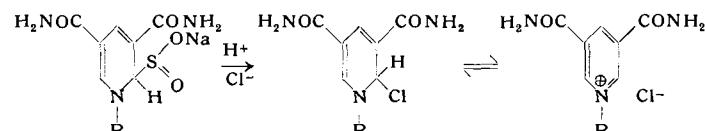
R-S^- , HSO_3^- , J^- , Br^- , F^- u. a. hergestellt, die je nach Anion spektroskopisch dem o- bzw. p-Typ entsprechen. Aus N_1 -(2,6-Dichlorbenzyl)-3,5-biscarbamyl-pyridiniumbromid konnten wir nun durch Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ein kristallines Sulfinat-Addukt gewinnen, dem tatsächlich nach der Elementaranalyse

eine Zusammensetzung analog der von Colowick vorgeschlagenen instabilen Intermediärverbindung der DPN^+ -Reduktion zukommt. Auf Grund des Absorptionsspektrums ist die Verbindung aber ein Derivat des o-Dihydropyridins, während die daraus durch Hydrolyse entstehende Dihydro-Verbindung zweifellos die p-Dihydro-Struktur aufweist. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch vorstehenden Reaktionsmechanismus beseitigen.

Bei mäßiger Säureeinwirkung (pH 4-8) hinterläßt der Schwefel beim Zerfall des Adduktes das Elektronenpaar am Pyridin-Ring; mit ihm wird die C_2-C_3 -Doppelbindung gebildet und gleichzeitig ein Proton in p-Stellung aufgenommen. Dieser Mechanismus entspricht vollkommen demjenigen, der von Arnold, Elmer und Dodson^{8, 9)} für die Decarboxylierung von β - γ -ungesättigten Carbonsäuren vorgeschlagen wurde:



Bei Einwirkung von konz. HCl auf unser Addukt findet die Reduktion nicht statt. Die Verbindung zerfällt dann unter Protierung am Schwefel und Aufnahme des Anions (Cl^-) am C₂. Wir isolieren unter diesen Bedingungen in guter Ausbeute das Cl^- -Addukt der oxydierten Stufe, welches sich zum Pyridiniumsalz umlagert:



Von den heftig diskutierten beiden Möglichkeiten der Reduktion der Pyridiniumsalze – Addition des Wasserstoffs in o- oder p-Stellung zum Ringstickstoff – wählt die Natur demnach den Kompromiß: Addition eines Anions in ortho- und Aufnahme eines Protons beim Zerfall des Adduktes in para-Stellung.

Eingegangen am 2. Juli 1958 [Z 638]

* DPN⁺ = Diphosphopyridiniumnucleotid (Cozymase); DPNH = Enzymatisch aktives Reduziertes DPN⁺. – ¹⁾ P. Karrer, G. Schwarzenbach, F. Benz u. U. Solmsen, Helv. chim. Acta 19, 811 [1936]. –

²⁾ P. Karrer, Festschrift Prof. A. Stoll, Birkhäuser, Basel 1957. –

³⁾ H. Kühnis, W. Traber u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 40, 751 [1957]. –

⁴⁾ S. P. Colowick, M. E. Pullmann u. A. San Pietro, J. biol. Chemistry 206, 129 [1954]. – ⁵⁾ D. Mauzauri u. F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. 77, 2261 [1955]. – ⁶⁾ M. B. Yarmolinsky u. S. P. Colowick, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 20, 177 [1956]. – ⁷⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, diese Ztschr. 67, 517 [1955]. – ⁸⁾ R. T. Arnold, O. C. Elmer u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 72, 4359 [1950].

– ⁹⁾ Wir danken Prof. C. Grob, Basel, für diesen Hinweis.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 22. Mai 1958

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Über die Chemie der Oberfläche der Tonminerale.

Durch Untersuchungen, an denen Armin Weiß besonderen Anteil hatte, konnten einige charakteristische Reaktionen der Oberfläche der Tonminerale aufgeklärt werden.

Bei Illit und grobkristallinen Glimmern sind die austauschfähigen Kationen in gleicher Weise und entsprechenden Mengen an die Basisflächen der Kristalle gebunden wie die Kalium-Ionen zwischen den Silicat-Schichten im Innern der Kristalle. Bei der Montmorillonit-Gruppe sind auch die Kationen zwischen den Silicat-Schichten austauschbar. Ihre Dichte und ihre Art regieren den Verlauf der innerkristallinen Quellung. Bei geeigneten organischen Ammonium-Ionen tritt die Quellung auch in unpolaren Lösungsmitteln ein. Die Beobachtung, daß die röntgenographisch messbare Quellung von hochmolekularem Polyphosphat und von Desoxyribonucleinsäure in Abhängigkeit von den Kationen ähnlichen Gesetzen folgt¹⁾, dürfte allgemeineres Interesse verdienen.

¹⁾ Armin Weiß, Chem. Ber. 91, 487 [1958].

Es gelang, die Anordnung der Kohlenwasserstoff-Ketten der Ammonium-Ionen zwischen den Silicat-Schichten durch Messung des Schichtabstandes und der Dichte der Ionen zu bestimmen. Am Rande der Silicat-Schichten können aus der Oktaederschicht OH^- -Ionen gegen F^- -Ionen und H_2O -Moleküle gegen NH_3 -Moleküle ausgetauscht werden. SiOH -Gruppen am Rande tauschen in wasserfreien Natriumäthylat-Lösungen die H^- -Ionen gegen Na^+ -Ionen aus.

Die Messung der Oberfläche aus der Adsorption von N_2 (BET) und aus der Adsorption von Phenol in Dekan bestätigte, daß bei Kaolinit die eine Basisfläche von OH^- -Ionen einer Oktaederschicht gebildet wird, die gegen F^- -Ionen ausgetauscht werden können, und macht es wahrscheinlich, daß die austauschfähigen Kationen an der anderen Basisfläche, in der eine Tetraederschicht liegt, gebunden sind. Zugleich konnte dadurch die Dicke der Kristallplättchen bei charakteristischen Kaolinen und Illiten ermittelt werden. Die Verflüssigung einer steifen Kaolinmasse zum Giesschlicker verläuft in stöchiometrischer Reaktion durch Fällung der Ca^{2+} -Ionen mit Soda, aber auch mit den neutral reagierenden Lösungen von $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oder NaF , unter Eintausch von Na^+ -Ionen. Der Verflüssigung einer Kaolinmasse parallel geht die Aufteilung eines Montmorillonit-Kristalls durch innerkristalline Quellung beim Eintausch von Na^+ -Ionen.

Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds

4. bis 6. Juni 1958 im National Physical Laboratory, Teddington/Mddx. (England)

Die metallchemische Forschung – zwischen Metallphysik und anorganischer Chemie – ist ein in den Schulen von *G. Tammann* und *W. Biltz* entstandenes Arbeitsgebiet, das in Deutschland kaum noch in größerem Umfang gepflegt wird, während es sich in den angelsächsischen Ländern während der letzten 20 Jahre in den Schulen von *Hume-Rothery*, *Chipman*, *Raynor*, *Darken* u. a. lebhaft entwickelt hat. Welche Bedeutung der Metallchemie beigemessen wird, zeigte sich in dem großen Interesse, das der Diskussionstagung von über hundert z.T. führenden Wissenschaftlern aus 14 europäischen, asiatischen und überseeischen Ländern entgegengebracht wurde.

Aus den Vorträgen:

Experimentelle Methoden

O. KUBASZEWSKI, *W. A. DENCH* und *V. GENTZA*, Teddington: Ein Hochtemperaturkalorimeter für langsame Reaktionen.

Es wurde ein Hochtemperaturkalorimeter beschrieben, das für die Bestimmung verhältnismäßig kleiner Wärmeeffekte bei direkter Vereinigung der Legierungskomponenten geeignet ist. Die Reaktionstemperatur kann bis zu 1000 °C, die Reaktionsdauer mehr als 2 h betragen. Die Methode besteht im Prinzip darin, daß im Hochvakuum die zwischen einem Pulverpreßling und der temperaturkonstanten Umgebung auftretende Temperaturdifferenz über die gesamte Versuchszeit (bis zur Konstanz) gemessen wird. Diese Temperaturdifferenz (die konstante Differenz beruht auf einem Gradienten im Kalorimeter) kann sowohl durch positive wie negative Wärmetönungen bei der Legierungsbildung verursacht sein, sie wird durch vier in Serie geschaltete Differentialthermoelemente gemessen. Nach Abkühlung wird dieselbe Anordnung nochmals auf die gleiche Temperatur geheizt, wobei die konstante Enddifferenz der Temperatur zwischen äußerer Hülle und Legierung viel schneller erreicht wird, da keine Verzögerung durch die Reaktionswärme eintritt. Die Fläche zwischen den beiden Temperaturdifferenz-Zeit-Kurven wird dadurch in Energieeinheiten umgerechnet, daß dem Preßling eine genau bekannte Wattzahl zugeführt und die dadurch verursachte Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Hülle und Preßling über eine bekannte Zeit gemessen wird. Die Meßgenauigkeit des Kalorimeters beträgt ± 100 cal/Grammatom Legierung.

R. HULTGREN, *P. NEWCOMBE*, *R. L. ORR* und *L. WARMER*, Berkeley: Ein Diphenyläther-Kalorimeter zur Bestimmung der Wärmeinhalte von Metallen und Legierungen bei hohen Temperaturen.

Die für die Legierungs-Thermodynamik wichtigen Wärmeinhalte bzw. Molwärmen sind bei hohen Temperaturen bisher kaum gemessen worden. Das beschriebene Kalorimeter ist für solche Bestimmungen besonders gut geeignet. Es arbeitet nach dem Prinzip des Bunsenschen Eiskalorimeters, d. h. die auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizte Metallprobe fällt in die Kalorimeterkammer, in der sich flüssiger und fester Diphenyläther im Gleichgewicht (Thermostat) befinden. Durch Wärmeabgabe wird ein Teil des festen Diphenyläthers geschmolzen; die Volumenvergrößerung bewegt Hg in einer 0,5 mm dicken, 600 cm langen, waagerecht angebrachten Kapillare, so daß übertragene Kalorien als Wanderung des Hg in der Kapillare abgelesen werden können. Die Kalorimeterkonstante beträgt 19,10 cal/g verdrängten Quecksilbers. Das Kalorimeter ist doppelt so empfindlich wie das Eiskalorimeter und wurde mit Hilfe von Pt gesiebt, dessen Molwärmen auch bei hohen Temperaturen recht genau bekannt sind. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa ± 10 cal/g-Atom Pt. Es wurden Fe, Cr, Ti und verschiedene Legierungssysteme untersucht.

D. H. KERRIDGE und *S. D. FORD*, Harwell: Die Messung von Berührwinkeln zwischen flüssigen und festen Metallen.

Zur Erklärung der physikalischen und chemischen Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit liefern Messungen der Änderung von Berührwinkel in Abhängigkeit von der Zeit wertvolle Beiträge. Während solche Untersuchungen bisher meist mit visuellen Methoden ausgeführt wurden, bedienen sich die Vorr. einer Apparatur, die eine Weiterentwicklung der Anordnung von *C. C. Addison* und Mitarb.¹⁾ darstellt. Eine senkrecht stehende Platte des festen Metalls taucht z. T. in das flüssige Metall ein und die auf die Platte wirkende Kraft wird gemessen. Im Gleichgewicht ist diese u. a. von der Oberflächenspannung und dem Berührwinkel Θ an der Eintauchstelle abhängig.

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 1454.

Bei Kenntnis der anderen Größen läßt sich Θ berechnen. Ähnlich läßt sich Θ aus den entspr. Größen beim Herausziehen der Platte aus der Flüssigkeitsoberfläche bestimmen. Der Gesamtfehler der Messungen beträgt etwa 1,6 %, der Fehler von Θ hängt von dessen Größe ab, er wird größer bei Annäherung an 0° oder 180°.

Ergebnisse für die Benetzung von Fe durch flüssiges Bi in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur wurden mitgeteilt. Sie zeigen u. a. deutlich die allmähliche Ablösung der oberflächlichen Oxydschicht vom Fe.

J. A. CATTERALL, Teddington: Spektren weicher Röntgenemission.

Zur Erklärung einiger Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten K-Spektren des Li wurde der Versuch gemacht, den Einfluß des Verlustes eines Elektrons der inneren Schalen auf Form und Breite der Emissionsbanden zu bestimmen. Das ließ sich dadurch erreichen, daß die Haupt- und die Satellitenemissionsbanden von Li und Be miteinander verglichen wurden. Die Satellitenemissionsbanden treten auf, wenn zwei Elektronen aus einer inneren Schale entfernt werden und dann eine Lücke durch ein Valenzelektron aufgefüllt wird, die zweite also unbesetzt bleibt. Die experimentellen Satellitenpektren stimmen mit den berechneten (aus der Hauptbande und einer Halbwertsbreite des K-Niveaus von 0,3 eV für Li und 0,7 eV für Be) gut überein. Sie zeigen dieselbe Form wie die Hauptbanden, abgesehen von einer generellen Verbreiterung, die von der natürlichen Breite des inneren Niveaus herrührt. Es wird deshalb der Schluss gezogen, daß eine Lücke im inneren Niveau während des Emissionsprozesses der Hauptbanden keinen nennenswerten Einfluß auf die beobachteten Spektren haben kann.

Metallische Lösungen

B. FLEISCHER und *J. F. ELLIOTT*, Cambridge/Mass. (USA): Die Löslichkeit von Fe-Ni-Legierungen in flüssigem Pb zwischen 700 °C und 1100 °C.

Das große Interesse für flüssige Metalle als Wärmeüberträger und die in diesem Zusammenhang immer wieder auftretenden technologischen Schwierigkeiten zeigen deutlich, wie lückenhaft die Kenntnis der grundsätzlichen thermodynamischen und kinetischen Faktoren bei der Reaktion zwischen flüssigen Metallen und metallischen Behältern ist. Es wurden zunächst die maximalen Löslichkeiten von reinem, kompaktem Ni bzw. Fe in Pb zwischen 700 °C und 1000 °C in Stufen von 100 °C so gemessen, daß nach Einstellung des Gleichgewichtes (etwa 3 h) die gesamte Pb-Probe auf ihren Gehalt an Fremdmetall analysiert wurde. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist befriedigend. Bei der ternären Legierung traten kinetische Schwierigkeiten auf, da Pb eine viel größere Löslichkeit für Ni als für Fe hat und somit die Diffusion von Ni aus der Fe-Ni-Legierung zeitbestimmend war. Die Legierung wurde deshalb in Form eines dünnen Bandes verwandt. Eine Gleichung für die zur Erreichung des Sättigungsgrades γ nötige Zeit t wurde von *C. Wagner* entwickelt:

$$t = \frac{1}{\pi D} \left[\frac{K \cdot V}{A(1-\gamma)} \right]^2,$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D von Ni in der festen Legierung, dem Verteilungskoeffizienten K von Ni zwischen Legierung und Schmelze, dem Volumen V der Schmelze und der Grenzfläche A zwischen Festkörper und Schmelze (Dimensionen in absolut. Einheiten). Die Gleichung konnte experimentell annähernd bestätigt werden, wenn ein Ni-Überschuß in der Schmelze vorgegeben wurde, so daß Ni in die Fe-Ni-Legierung diffundieren mußte. Die Zeiten waren im umgekehrten Falle jedoch viel kürzer als berechnet, da die Legierungsoberfläche heftig an den Korngrenzen angegriffen wurde.

Die Liquidusfläche der Blei-Phase im ternären System wurde mitgeteilt. Die Aktivitätskoeffizienten von Ni und Fe im flüssigen Pb betragen bei 1100 °C 7,6 bzw. 800, bezogen auf die reinen Komponenten.

J. H. O. VARLEY, Harwell: Über die Mischbarkeit in flüssigen Legierungen.

Positive Lösungswärme ist eine Ursache für die Begrenzung der Mischbarkeit in flüssigen binären Legierungen. Sie wird versuchsweise als eine „misfit“-Energie gedeutet, die aufgewendet werden muß, wenn Metalle mit verschiedenem Atomradius legiert werden sollen. In sehr verdünnten metallischen Lösungen wird nur ein Teil der Lösungsmittelatome durch die wenigen gelösten Atome beeinflußt. Sind dagegen mehr als 10 Atom% gelöst, so werden alle Lösungsmittelatome beeinflußt. Es wird an-

genommen, daß diese Beeinflussung in einer Volumenvergrößerung der kleineren und einer Volumenverminderung der größeren Atome in Richtung auf ein gemeinsames Atomvolumen besteht. Die resultierenden hydrostatischen Drücke und Spannungen gleichen sich über ein größeres Volumen aus. Die positive Mischungswärme läßt sich dann aus den Atomvolumina und Kompressibilitäten für solche binären Systeme berechnen, in denen der elektrochemische Faktor keine Rolle spielt. Da eine eventuelle Nahordnung nicht berücksichtigt ist, stellen die berechneten Werte Maximalgrößen dar, so daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von 18 binären Systemen als noch nicht befriedigend bezeichnet werden muß.

R. A. ORIANI und W. K. MURPHY, Schenectady: Über die Energetik verdünnter Lösungen von Edelmetallen in flüssigem Zinn.

Die partiellen molaren Lösungsenthalpien von festem Cu, Ag und Au in flüssigem Sn wurden im Bereich von 0 bis 2 Atom-% kalorimetrisch bestimmt. Sie betragen

$$(in \text{ cal/g-Atom}) \Delta \bar{H}_{\text{Cu}}^{425 \text{ } ^\circ\text{C}} = 2808 - 5238 x_{\text{Cu}},$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^{450 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3729 - 6925 x_{\text{Ag}}$$

$$\text{bzw. } \Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^{306 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3579 - 4322 x_{\text{Ag}}$$

$$\text{und } \Delta \bar{H}_{\text{Au}}^{425 \text{ } ^\circ\text{C}} = -5193 + 375 x_{\text{Au}}.$$

Die Fehlerbreite der Messungen beträgt etwa 1,2%. Es läßt sich zeigen, daß diese Ergebnisse mit den bisherigen statistischen Theorien über Lösungsvorgänge in Metallen nicht erklärt werden können. Aus den Diskrepanzen läßt sich der Schluß ziehen, daß die den bisherigen statistischen Theorien zugrunde liegende Annahme, die Bindungsenergien ν_{ii} zwischen gleichen Atomen seien in der Lösung und in der reinen Komponente dieselben, falsch ist. Vielmehr muß eine Änderung $\Delta\nu_{ii}$ in der i-i-Bindungsenergie angenommen werden beim Übergang der Komponente i aus dem reinen in den gelösten Zustand. $\Delta\nu_{ii}$ muß für die gelöste Komponente konzentrationsabhängig sein, für das Lösungsmittel (in verdünnten Lösungen) nahezu null. Das so modifizierte statistische Modell von Bragg-Williams führt zusammen mit den experimentellen Daten zu dem interessanteren Ergebnis, daß die Bindung zwischen zwei gleichen gelösten Atomen in einer verdünnten Lösung stärker ist als in der reinen Substanz und daß diese Änderung der Bindungsstärke für Substanzen mit großer Ionisationsspannung besonders groß ist.

A. F. KAPUSTINSKII, Moskau: Die Elektronegativität der Metalle und gewisse Eigenschaften metallischer Lösungen.

Im klassischen Bild eines Metallgitters hängt die elektrische Leitfähigkeit von der mittleren freien Weglänge der Elektronen im positiven Kationengitter ab. Diese kann durch Einbau von positiv geladenen Fremdionen erheblich verkürzt werden. Ein Maß für die dadurch erzeugte Leitfähigkeitserniedrigung sollte die Paulingsche Elektronegativität der Fremdionen sein. Diese wurden aus den Gitterenergien U nach

$$U = z (R_A^+ - R_B^-)^2$$

für 45 Ionen berechnet. (z = Zahl der Bindungen, $R_F^- = 1$). Der Vergleich mit den Leitfähigkeitserniedrigungen durch feste Lösung von je 1 Atom-% einer Reihe von Metallen in Cu, Ag, Au und Mg ergibt eine gewisse Bestätigung für diese Annahme.

Es wurde weiter gezeigt, daß die Berührungsnetzpotentiale vieler Metalle annähernd den Elektronegativitäten (beide Größen im Bezug auf Pt) proportional sind. Schließlich beruhen auch photo- und thermoelektrische Effekte auf der Tendenz der Metalle, Elektronen anzuziehen. Die photoelektrische Grenze im Roten (F in Å) ist $F = \text{const.}/x$ mit der Elektronegativität x und $\text{const.} = 4600 \pm 230$ für Cs, Na, K, Zn, W, Cu, Ag und Pt.

N. G. SCHMAHL und P. SIEBEN, Aachen: Die Dampfdrucke des Magnesiums in seinen binären Legierungen mit Cu, Ni und Pb und ihre thermodynamische Auswertung.

Mit Hilfe einer von A. Schneider und J. P. Siegfriedt sowie der Fa. Sartorius entwickelten Thermowaage, die eine kontinuierliche Messung nach der Mitführungsmethode erlaubte, wurden die Mg-Dampfdrucke und deren Temperaturkoeffizienten über Cu-Mg, Ni-Mg und Pb-Mg-Legierungen bestimmt. Die Genauigkeit dieses Verfahrens liegt höher als die der bisher verwandten Varianten der Mitführungsmethode; der maximale Fehler beträgt 1,2%. Neben den partiellen freien Enthalpien konnten (aus den Temperaturkoeffizienten der Dampfdrucke) auch die partiellen Lösungswärmen und -entropien für die genannten Systeme berechnet werden. Auf Grund der Aktivitätskurven mehrerer flüssiger

binärer Legierungen des Mg wird gezeigt, daß die Abweichung von der Raoult'schen Geraden zu kleineren Aktivitäten besonders stark ist, wenn in dem betreffenden System wenig dissozierte intermetallischen Phasen existieren²⁾.

H. EVER, Münster: Elektrolytischer Transport und Leitungsmechanismus in Eisen und Nickel.

Wird Gleichstrom durch ein Metall oder eine Legierung geschickt, so beobachtet man neben dem Elektronentransport auch eine Überführung von Ionen durch die Kraft des elektrischen Feldes. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß daneben noch eine Mitführungskraft existiert, die wahrscheinlich auf einer Impulsübertragung von den Leitungselektronen auf fehlgeordnete Gitterbausteine beruht. Sie kann experimentell nachgewiesen werden und muß in Elektronenüberschusseitern zur Anode, in Defektleitern zur Kathode gerichtet sein. Fe und Ni sind einander im allgemeinen sehr ähnlich, beide sind gemischte Leiter, jedoch herrscht Elektronenleitung im Ni vor, Defektleitung im Fe. Tatsächlich ergeben die Versuche, daß die Mitführungskraft beim Ni zur Anode, beim Fe zur Kathode gerichtet ist.

Intermetallische Verbindungen

O. KUBASCHEWSKI, Teddington: Zur Frage der Stabilität intermetallischer Phasen.

Einiges spricht dafür, daß die Stabilität vieler intermetallischer Phasen vorwiegend auf einer Zunahme der Koordination und damit einer Abnahme des Energieinhaltes, bezogen auf die reinen Metalle, beruht. Die Koordinationszahlen werden nicht in der üblichen Weise berechnet, sondern die Nachbarn bis zu einem Abstand von $2r \sqrt{2}$ werden berücksichtigt, da es wahrscheinlich ist, daß auch diese etwas entfernter, die Lücken zwischen den nächsten Nachbarn schließenden Atome noch Kräfte auf das „Zentralatom“ ausüben. Die so gewonnenen effektiven Koordinationszahlen der reinen Metalle bleiben 12 für kubische und hexagonale Dichtestpackung und werden etwas größer als 12 für die kubisch-raumzentrierte Struktur. Sie sind für Legierungen wegen der verschiedenen Radien häufig größer als die üblichen Koordinationszahlen. Es wird angenommen, daß über den Abstand $2r \sqrt{2}$ die Energien der A-A- und B-B-Bindungen der Entfernung umgekehrt proportional sind und die Energien der A-B-Bindungen additiv aus den Sublimationswärmen der Komponenten berechnet werden können. Die aus den Gitterparametern und Atomradien gewonnenen Bildungswärmen für intermetallische Phasen verschiedenen Strukturtyps stimmen relativ gut mit den experimentellen Werten überein.

P. GROSS, D. L. LEVI und R. H. LEWIN, Stoke Poges: Aktivitäten in Uran-Wismut-Legierungen und die freien Enthalpien von Uran-Wismut-Verbindungen.

Mit Hilfe der Knudsen'schen Effusionsmethode wurden die Aktivitäten von U und Bi im System U/Bi bei 742 °C durch Messung der Bi-Dampfdrucke bestimmt. Die Daten erlaubten es, das Zustandsdiagramm zu prüfen und ergaben, daß neben den bekannten Phasen UBi , U_3Bi_4 und UBi_2 die bereits vermutete Phase U_3Bi_5 existiert. Die Gleichgewichtskonstanten für die Dissoziation des zweiatomigen Wismut-Dampfes bei verschiedenen Temperaturen wurden durch Dampfdruckmessungen in dem nahezu idealen System Bi-Sn gewonnen ($\log k_p = -4,65$ bei 742 °C). Die freien Bildungsenthalpien der U-Bi-Verbindungen betragen bei 742 °C:

$$UBi: -14,2; U_3Bi_4: -46,8; U_3Bi_5: -49,3 \text{ und } UBi_2: -16,8 \text{ kcal.}$$

F. E. WITTIG, München: Die Bildungswärmen in der ζ -Ag-Al und in der ϵ -Ag-Zn-Phase.

Zum besseren Verständnis der Entstehungsbedingungen von Hume-Rothery-Phasen können Bildungswärmen und -entropien einen Beitrag liefern. Es wurden die Bildungswärmen von ϵ -Ag-Zn und ζ -Ag-Al bei 470 °C über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt. Dazu wurden mit dem Hochtemperaturkalorimeter von Wittig und Huber³⁾ die Lösungswärmen in Zink gemessen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der relativ kleinen Bildungswärmen (< 1 Kcal/g-Atom) verwandt. Der gefundene Anstieg der ΔH -Werte mit steigender Konzentration von Al bzw. Zn steht im Einklang mit Beobachtungen an anderen Hume-Rothery-Phasen und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Elektronen beim Auffüllen der Brillouin-Polyeder steigende Energiebeträge benötigen. Der Anstieg ist beim ζ -Ag-Al stärker als beim ϵ -Ag-Zn, verläuft jedoch für beide Phasen fast parallel beim Auftragen von ΔH gegen die Valenzelektronenkonzentration. Die stärker negativen Werte für ζ -Ag-Al erklären dessen breiteren Existenzbereich.

²⁾ Vgl. P. Sieben, Dissert., Aachen 1957.

³⁾ Z. Elektrochem. 60, 1181 [1956].

B. B. ARGENT und B. J. PEARCEY, Sheffield: *Die Bildungswärmen von Niob-Nickel-Legierungen.*

Die Bildungswärmen von Nb-Ni-Legierungen wurden zwischen 25,0 und 87,5 Atom% Ni mit einem von Kubaschewski und Dench⁴⁾ entwickelten Kalorimeter durch direkte Reaktion bestimmt. Die größte negative Bildungswärme zeigte die kongruent schmelzende Phase NbNi_3 (-7,6 Kcal/g-Atom), für die peritaktisch entstehende Phase NbNi wurde ein ΔH von -5,4 Kcal/g-Atom beobachtet.

Phasenumwandlungen

H. KREBS, M. HAUCKE und H. WEYAND, Bonn: *Über die Atomverteilung in flüssigem Bi, SnSb und InSb.*

Zur Bestimmung von Flüssigkeitsinterferenzen wurde eine Röntgenapparatur entwickelt, die einen fixierten Behälter für das geschmolzene Metall besitzt, um dessen Achse Röntgenröhre, Monochromator und Zählrohr bewegt werden können. Im Gegensatz zu älteren Anordnungen dieser Art wurde zur Ausschaltung mehrerer Fehlerquellen der Monochromator im reflektierten Strahl angebracht, so daß sich Zählrohr und Monochromator auf einem Arm, Röntgenröhre und Blende auf dem anderen befinden. Einfall- und Reflexionswinkel wurden gleich gehalten. Die Koordinationszahl (Z_k) des flüssigen InSb ergab sich zu 6, sehr wahrscheinlich entspricht die Anordnung der nächsten Nachbarn der NaCl-Struktur. Die Erhöhung der Z_k beim Übergang fest-flüssig erklärt den anomalen Volumensprung des InSb. Die Atomverteilungskurve des SnSb ist der des InSb sehr ähnlich, auch in diesem Falle wird NaCl-Struktur angenommen. Das Schichtengitter des Bi geht beim Schmelzen verloren, die Atomverteilungskurve läßt sich am besten mit der Annahme erklären, daß $5/6$ der Atome in NaCl-analogen und $1/6$ in dichtestgepackten Anordnungen vorliegen.

G. CAVALLIER, Saint-Germain-en-Laye: *Viscosität einiger Metalle im flüssigen und unterkühlten Zustand.*

Die Viscositäten von Sn, Cu, Fe, Co und Ni wurden unter Argon mit einem Oszillationsviscosimeter bestimmt; die Schwingungsdämpfung wurde elektronisch registriert. Die Methode erlaubte Unterkühlung von 80-g-Proben bis zu mehr als 100 °C und die Messung der Viscositäten im unterkühlten Zustand. Die Ergebnisse zeigen, daß die Aktivierungsgesetze der untersuchten Metalle im normal flüssigen Zustand temperaturunabhängig sind, im unterkühlten Zustand dagegen mit steigender Unterkühlung wachsen. Beim Eisen liegen die Viscositäten dicht oberhalb des Schmelzpunktes zunächst höher als nach Verlängerung der $\log \eta \cdot 1/T$ -Geraden von höheren Temperaturen auf den Schmelzpunkt zu erwarten ist. Die Viscositätswerte fallen allmählich und erreichen nach 3 bis 4 h diese Gerade. Erst dann ist Unterkühlung der Schmelze möglich.

G. URBAIN und D. L. LUCAS, Saint-Germain-en-Laye: *Die Dichten von flüssigem Ag, Cu und Fe.*

Es wird bei zwei Eintauchstellen der Druck gemessen, der gerade nötig ist, um Blasen von Argon aus einem Einleitungsrohr in eine Schmelze zu drücken. Nach Berücksichtigung der Volumenverdrängung des Einleitungsrohres läßt sich aus Druck- und Höhendifferenz die Dichte berechnen, da die Oberflächenspannung bei der Differenzbildung eliminiert wird. Die Dichtewerte am Schmelzpunkt betragen $9,34 \pm 0,01$ für Ag, $8,10 \pm 0,03$ für Cu und $7,10 \pm 0,03$ für Fe.

G. BORELIUS, Stockholm: *Untersuchungen über die ersten Stufen „homogener“ Ausscheidung (diffusional precipitation) in Legierungen.*

Die ersten Stufen der Ausscheidungsprozesse in Legierungen lassen sich auch mit den Mitteln der Intensitätsverteilung von Röntgenreflexionen und der Elektronenmikroskopie nicht erfassen. Sie spielen trotzdem für die mechanischen Eigenschaften von Legierungen eine wichtige Rolle. Wertvolle Hinweise auf die Kinetik solcher Ausscheidungsprozesse erhält man jedoch mit Hilfe von kalorimetrischen Methoden und Leitfähigkeitsmessungen. Schon der Übergang von statistischer Verteilung im Gitter zu Ausscheidungen von 100 Å Durchmesser läßt sich so erfassen. Die Energieänderungen während der submikroskopischen Ausscheidungen betragen oft 20–40 % der gesamten Energiedifferenz zwischen anfänglich homogener Verteilung und dem Endzustand heterogenen Gleichgewichtes.

⁴⁾ Acta Metall. 3, 339 [1955].

Für die Untersuchungen wird die Legierung zunächst oberhalb der Homogenisierungstemperatur ins Gleichgewicht gebracht (E und ρ etwa linear von T abhängig) und dann auf eine Temperatur T im Zweiphasengebiet abgeschreckt. Hat keine nennenswerte Ausscheidung beim Abschrecken stattgefunden, so befinden sich E und ρ zunächst auf einer Verlängerung der Linie, die die homogene Legierung charakterisiert. Der Ausscheidungs vorgang wird dann bei konstanter Temperatur durch Messung von E oder ρ als Funktion der Zeit t verfolgt. Ausführung dieser Versuche bei verschiedenen Temperaturen, Auftragen von E bzw. ρ gegen $\log t$ und anschließende graphische Differentiation ergibt Kurven mit charakteristischen Maxima für die einzelnen Ausscheidungsstufen. Durch logarithmisches Auftragen der Zeit t bis zum Auftreten der Maxima gegen die reziproke Temperatur lassen sich Zusammenhänge mit den Diffusionsgesetzen herstellen, aus denen sich die mittleren Größen der Ausscheidungen und die mittleren Abstände zwischen ihnen berechnen lassen. Die Ergebnisse für Al-Cu-Legierungen mit 3,5 und 4,5 Gewichts% Cu wurden mitgeteilt.

Praktische Anwendungen

T. H. HEUMANN und B. PREDEL, Münster: *Zustandsdiagramm, Aktivitäten und Dichten im System In/Cd.*

Befinden sich in einem geschlossenen, evakuierten Gefäß zwei Legierungen, die eine Komponente hohen Dampfdruckes gemeinsam haben, so destilliert bei der Temperatur T diese Komponente so lange von einer Legierung zur anderen, bis die Aktivität in beiden gleich ist. Aus der Änderung der Zusammensetzung läßt sich derart die Aktivität einer Legierung bestimmen, wenn die der anderen bekannt ist. Die Aktivitäten im System In/Cd wurden mit Hilfe von Sn/Cd-Legierungen bei 528 °C gemessen. Sie haben schwach positive Abweichungen von der Raoult'schen Gleichung. Die Mischungsenthalpien und -entropien zeigen Unregelmäßigkeiten bei etwa 75 Atom% Cd. Es konnte daraufhin durch thermische Analyse eine kubisch-flächenzentrierte, intermetallische Phase InCd_3 nachgewiesen werden, die bei 196 °C peritaktisch entsteht. Die Enthalpieänderungen bei der Zersetzung von InCd_3 wurden durch Differentialthermoanalyse bestimmt. Der Übergang von der tetragonalen Struktur des In zu einer kubisch-flächenzentrierten Struktur indium-reicher In-Cd-Legierungen ließ sich dilatometrisch und röntgenographisch verfolgen.

R. G. WARD und N. BIRKS, Sheffield: *Eine Untersuchung des Prozesses der Kohlenstoff-Beseitigung im Siemens-Martin-Ofen.*

Die relativ langsame Kohlenstoff-Oxydation im Siemens-Martin-Ofen bestimmt oft die Dauer der Raffination. Die These von der Langsamkeit der CO-Bildung läßt sich nicht halten. Es wird gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Sauerstoff-Übergang an der Grenzfläche Schlacke/Metall ist, der wiederum auf der Aktivitätsdifferenz des Sauerstoffs zwischen diesen beiden Phasen und der Sauerstoff-Transportgeschwindigkeit durch die Grenzfläche beruht. Diese Geschwindigkeit wird durch die Erhöhung der Sauerstoff-Aktivität der Schlacke stark herabgesetzt, so daß durch einen Anstieg der letzteren der Sauerstoff-Übergang durch die Grenzfläche keineswegs proportional wächst, sondern u. U. sogar vermindert werden kann.

D. A. ROBINS, Wembley: *Über die Nichtstöchiometrie des Tantalcarbids.*

Tantalcarbid vom NaCl-Typ wurde durch Carburierung glühender Metallfäden bzw. Reaktion von Ta mit C in Fe- oder Al-Schmelzen hergestellt. Röntgenographische und analytische Untersuchungen ergaben, daß die Höchstmenge an C, die im Tantalcarbid existieren kann, der Zusammensetzung $\text{TaC}_{0,98}$ entspricht. Diese Grenzkonzentration ist sowohl von dem Herstellungsverfahren als auch von der Herstellungstemperatur im Bereich 1500 ° bis 2500 °C unabhängig. Es wird angenommen, daß die Kohlenstoff-Atome Elektronen an die d-Schalen der Atome des Übergangselementes abgeben und daß die maximale Zahl der Bindungselektronen in Bezug auf die Koordinationszahl der Metallatome⁵⁾ im Tantalcarbid noch vor der stöchiometrischen Zusammensetzung erreicht wird. Aus Beobachtungen im System Titan-carbid/Wolfram wird entnommen, daß Tantalcarbid seine Kristallstruktur in die des Molybdän- und Wolframcarbids umwandeln müßte, um die stöchiometrische Menge an Kohlenstoff aufnehmen zu können.

[VB 68]

⁵⁾ Hume-Rothery, Proc. Roy. Soc. [London] 208 A, 431 [1951].

GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

29. und 30. Mai 1958 in Bad Nauheim

Aus den Vorträgen:

K. KNIE, Wien: Über den Chemismus der Wässer im Seewinkel, der Salzlakensteppe Österreichs.

80 km östlich von Wien liegt der etwa 400 km² große Seewinkel. Das Gebiet war früher Meeresboden und ist heute zum großen Teil verstept. Im Untergrund ist der Boden reich an Salzen. Durch Kapillarwirkung werden das Grundwasser und die darin gelösten Salze hochgehoben. Im Steppenwind verdunstet das Wasser und am Boden bilden sich Salzausblühungen (Na_2SO_4 und Na_2CO_3).

Die zu- und abflußlosen Laken, etwa 80 an der Zahl, sind sehr seicht und von wenigen ha bis zu 2 km² groß. Diese Natronwässer zeigen: 1. Eine erhöhte alkalische Reaktion mit einem pH-Wert bis zu 10. – 2. Einen hohen Salzgehalt: Soda, Kochsalz, Glaubersalz, Abdampfrückstände bis zu 13 000 mg/l. – 3. Sehr stark salz- und sodahaltige Laken haben eine sehr geringe GH (natürliche Enthärtung). – 4. Das Magnesium: Calcium-Verhältnis ist weitgehend zu Gunsten der weitaus löslicheren Magnesiumsalze verschoben (bis zu 21:1).

Die Versalzung der Laken nimmt von Norden nach Süden zu und weist zwei Konzentrationsperioden auf. Eine sommerliche durch Verdunstung und eine durch Ausfrieren im Winter. In strengen Wintern bildet sich oft in der Schilfzone unter dem Eise das „Stinkerwasser“, eine durch ausgeschiedenen Schwefel intensiv gelbe, ungewöhnlich viel Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit. Der Seewinkel beherbergt halophile Tier- und Pflanzen- gesellschaften.

Arthesische Brunnen wurden hauptsächlich am Nordrand des Seewinkels erbohrt. Sie liefern größtenteils ein Eisen-, oft auch Natriumbicarbonat-haltiges Wasser. Wenn sie in größeren Tiefen (200 m) niedergebracht wurden, so sind ihre Wässer teils stark Bittersalz-, teils Kohlensäure-haltig.

K. BERGER, Bern: Gesichtspunkte zur Ozon-Behandlung von Trinkwasser.

In der Ozon-Anlage Könizberg der Wasserversorgung der Stadt Bern sind 1957 6,236 Mio m³ Quellwasser desinfiziert worden. Die Ozon-Dosierung betrug im Mittel 0,43 mg/l, im Maximum 0,89 und im Minimum 0,29 mg/l. Die Anlage muß mit einem minimalen Überschuß (nach 5–10 min Kontaktzeit) von 0,20 mg/l (bei Trockenwetter) bis 0,35 mg/l (bei Niederschlag) gefahren werden, um befriedigende bakteriologische Resultate zu erhalten. Dieser Überschuß liegt wesentlich höher als die wirksame bakterientötende Konzentration, welche von verschiedenen Autoren in reinem Wasser laboratoriumsmäßig festgestellt wurde. Das Verhältnis der Überschüsse zur Dosierung schwankt je nach Wasserqualität, ist aber unabhängig von der Höhe der Dosierung.

Der Verlauf der Ozon-Sättigung beim Einleiten eines Ozon-Gas-Gemisches in eine Wasserprobe ist für verschiedene natürliche Wässer mit der Kurve des destillierten Wassers verglichen worden. Ein reines Grundwasser hat eine ähnliche Konzentration/Zeit-Kurve ergeben wie destilliertes Wasser. Die Kurven von drei Quellwässern verlaufen flacher, der Sättigungswert ist niedriger als bei Grundwasser. Sättigungswerte in Quellwasser an drei aufeinanderfolgenden Tagen während einer Schneeschmelze: 1. Tag (vor Einsetzen der Schneeschmelze) 0,37 mg/l, 2. Tag (Beginn der Schneeschmelze) 0,23 mg/l, 3. Tag 0,15 mg/l.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons ist von der Wasserqualität abhängig. Es wird angenommen, daß sich im Oberflächenwasser und im oberflächlich beeinflußten Grund- und Quellwasser Substanzen befinden, welche die Zersetzung des Ozon katalysieren. Über die Art dieser Stoffe kann noch nichts ausgesagt werden.

W. OHLE, Plön: Die Stoffwechseldynamik der Seen in Abhängigkeit von der Gasausscheidung ihres Schlammes.

Durch anaerobe Gärungsprozesse in Gewässersedimenten gebildete und in das Wasser gelangende Gase beeinflussen physikalisch, chemisch und bakteriell stark den Stoffhaushalt der Seen. Aufsteigende Gasblasen rufen außerdem die sog. Methan-Konvektion hervor, d. h. einen Vertikaltransport von Schlammpartikeln (die in Echogrammen zu erkennen sind) sowie von gelösten, gleichfalls von den Sedimenten stammenden Stoffen. Infolgedessen entwickelt sich im Gewässer eine biogene, teilweise rein chemisch bedingte Sauerstoff-Zehrung, und die oberen, mit Licht gut versehenen Wasserzonen werden mit Nährstoffen versorgt. Somit steigt sich die Primärproduktion der Planktonalgen, deren Vegetationsreste schließlich sedimentieren und eine Kettenreaktion weiterer Intensivierung der Stoffwechseldynamik auslösen.

E. BURKERT, Wolfenbüttel: Untersuchungen über die Ursache von Korrosionserscheinungen an den Kondensatorrohren eines Kraftwerkes.

Die Kondensatorrohre eines Hochdruck-Kraftwerkes zeigten nach vielfährigem einwandfreiem Betrieb kühlwasserseitig starke Korrosionserscheinungen. Der Werkstoff, ein für Kondensatorrohre üblicher Sondermessing (SoMS 71), hatte unter Einwirkung des Kühlwassers an vielen Stellen seine Farbe verändert. Die Wandungen der Rohre waren an zahlreichen Punkten durchlöchert; die Festigkeit der Rohre hatte gelitten.

Das Kühlwasser hat beim Einspeisen eine Carbonat-Härte von etwa 3 °dH. Durch Kreislaufbetrieb steigt sie auf etwa 6–8 °dH an. Zur Vermeidung von Ansätzen im Kühlurm wird dem Kühlwasser Polyphosphat zugesetzt.

In den letzten Jahren war in der Nähe des Kraftwerkes eine Haber-Bosch-Ammoniaksynthese errichtet worden. Aus diesem Betrieb entwichen gelegentlich Ammoniak-Schwaden in die Atmosphäre. Durch den Wind und durch die Saugwirkung der Kühlürme gelangte Ammoniak in das Kühlwasser. Es wurde hier mikrobiell oxydiert. Das bisher immer schwach alkalische Kreislaufwasser wurde durch diese Oxydation sauer. In diesem Zustand gründet das Kühlwasser die Messingrohre verhältnismäßig stark an.

Zur Vermeidung der mikrobiellen Oxydation wurde das Kreislaufwasser gechlort. Derart gelang es, im laufenden Betrieb den pH-Wert des Wassers auf dem ursprünglichen Wert von etwa 8 zu halten.

KARL HOFMANN, Wölfersheim: Vollentsalzung im modernen Kraftwerksbetrieb.

Die Zwangsdurchlaufkessel und die Höchstdrucktrommelkessel erfordern ein praktisch salz- und kieselsäurefreies Kesselspeisewasser. Nachdem jetzt etwa fünfjährige Erfahrungen mit Vollentsalzungsanlagen nach dem Ionenaustauscherverfahren vorliegen, kann festgestellt werden, daß die Vollentsalzung bei Wässern mit normalem Salzgehalt betriebssicherer und wirtschaftlicher arbeitet als eine Verdampferanlage. Bei Wässern ohne organische Verschmutzung dürfte es mit einem Mischbettfilter möglich sein, ein Wasser mit einem Restsalzgehalt von < 0,05 mg/l und einem Restkieselsäuregehalt von < 0,02 mg/l zu erzeugen. Bei organisch verschmutzten Wässern muß mit Störungen gerechnet werden, die dann meist den Anionenaustauscher betreffen, der einen Teil der organischen Substanz aus dem Wasser aufnimmt und bei der Regeneration nicht wieder abgibt. Da über die Art der organischen Substanz im Wasser noch zu wenig bekannt ist, muß einstweilen noch von Fall zu Fall entschieden werden, welche Kombination von Austauscherfiltern bzw. welche Vorbehandlung des Wassers durch Flockung zweckmäßig ist.

Es wurde die Entwicklung einer Filterkonstruktion geschildert, die nach dem Gegenstromverfahren arbeitet und damit keinen Chemikalienüberschuß mehr erfordert. Die Versuche, zunächst im Laboratoriumsmaßstab, führten zur Entwicklung eines halbtechnischen Filters mit einem Durchsatz von 3 t Wasser/h. Die neue Filterkonstruktion wird bei der Regeneration von oben nach unten, dagegen bei der Beladung von unten nach oben durchströmt. Eine Umschichtung der Austauscherfüllung, die das Gegenstromprinzip in Frage stellen würde, wird dadurch vermieden, daß die Austauschermasse gegen den oberen wasser durchlässigen aber austauschendurchlässigen Düsenboden gepreßt wird. Durch geeignete konstruktive Einbauten ist es möglich, auch beim An- und Abstellen dieses Filters eine Umschichtung der Füllung mit Sicherheit zu verhindern. Die kritische Schwachlast, bei der noch keine Umschichtung der Füllung eintritt, läßt sich auf etwa 20 bis 25 % der Vollast senken.

G. GIEBLER, Koblenz: Studien über die Beseitigung von Abwässern der Schädlingsbekämpfungsmittel-Industrie.

Abwässer dieses Industriezweiges schädigen die Organismenwelt biologischer Kläranlagen und stören die Biozönose der Vorfluter. Deshalb müssen die Konzentrationen der schädigenden Stoffe durch geeignete Vorbehandlung herabgesetzt werden.

Das Abwasser einer Hexachlorelohexan-Fabrik verzerrte nach seiner Neutralisation und nach Durchlaufen eines Benzol-Abscheiders das gesamte biologische Leben der städtischen Kläranlage und belästigte die Bevölkerung durch muffigen Geruch. Die Untersuchungen des Abwassers zeigten, daß es eine mehrtausendfach stärkere Giftwirkung besitzt, wenn in ihm auch „Hexa“-Verbindungen in fester Form vorhanden sind. Infolgedessen müssen diese in erster Linie ferngehalten werden, was durch mechanische Filterung leicht erreicht werden kann.

Eine ausreichende Herabsetzung der „Hexa“-Konzentration im Abwasser kann durch Adsorption an gekörnter A-Kohle, die eine Regenerierung z. B. mit Wasserdampf zuläßt, erzielt werden. Ist billige Abwärme vorhanden, so kann auch das Abwasser einer Teildestillation oder einer Wasserdampfdestillation unterworfen werden. Ebenso gelingt ein Ausblasen der flüchtigen „Hexa“-Verbindungen mit Luft. Bei diesen Behandlungsmethoden werden die Hexa-Verbindungen angereichert und sind ggf. wiederzugewinnen. Durch alkalische Hydrolyse gelingt die Umsetzung der „Hexa“-Verbindungen zu Trichlorbenzol.

Auch das Abwasser eines Dinitro-o-kresol-Herstellers war nach Neutralisation für die Abwasserorganismen der Kläranlage giftig und besaß ein intensives Gelbfärbevermögen. Die Färbung übertraf bei weitem die Gifftigkeit. Eine ausreichende Konzentrationsminderung der färbenden Zwischen- und Endprodukte der Nitrierung gelingt durch Adsorption an gekörnter A-Kohle. Der überwiegende Anteil der färbenden Abwasserinhaltsstoffe lässt sich durch Oxydation, z. B. mit Chlor, zerstören. Ebenso ist eine Nachnitrierung des Abwassers, bei der $\frac{4}{5}$ der organischen Stoffe als Dinitro-o-kresol gewonnen werden, möglich. Die Wirkung dieser Abwasserbehandlungsmethoden wurde anhand von Papierchromatogrammen gezeigt.

G. THOMASCHK, Essen: *Kritische Betrachtungen zum Permanganat-Verbrauch*.

Die in den Deutschen Einheitsverfahren angegebene Vorschrift, den Erlenmeyerkolben während des Erhitzens und 10 min Kochens bei der Permanganat-Bestimmung mit einer Kühlbirne zu verschließen, erweist sich dann als unzweckmäßig, wenn in der Abwasserprobe leicht-flüchtige Stoffe enthalten sind. Bei Aufsetzen eines kurzen Kugelschliffkühlers auf den Kolben während des Kochens ergibt die nachfolgende KMnO_4 -Bestimmung einen bis zu 43 % höheren KMnO_4 -Verbrauch der Abwasserproben, wenn diese niedrig-siedende Anteile aus Industrieabwässern enthalten.

Bei der Auswertung von Bestimmungen über den Permanganat-Verbrauch von Abwässern ist es unbedingt notwendig zu wissen, ob dieselben im filtrierten, sedimentierten oder Originalabwasser ausgeführt wurden. Ein Beispiel (Vorfluter) ergab Unterschiede im KMnO_4 -Verbrauch bis zu 72 %.

Werden Abwasserproben nicht am gleichen Tage aufgearbeitet, so erleiden die Inhaltsstoffe Umwandlungen durch Bakterienangriff, die nach vier bis acht Tagen den Permanganat-Verbrauch bis zu 55 % erniedrigen können. Eine Fixierung von Abwasserproben durch Zugabe von konz. Schwefelsäure bis auf $\text{pH} 2$ hemmt zwar den Bakterienangriff, kann ihn jedoch nicht gänzlich verhindern.

Der Titrationsbereich von 3 bis 10 ml bei der Permanganat-Bestimmung ist für manche Abwasserarten noch zu groß. An definierten Lösungen konnte gezeigt werden, daß je nach unterschiedlicher Konzentration im Kolben (anzuwendende Verdünnung, um in den Titrationsbereich zu gelangen) auch der Permanganat-Verbrauch der gleichen Abwasserprobe Werte erbringt, die bis zu 40 % auseinanderliegen. Verantwortlich dafür ist der Umstand, daß bei niedrigen Konzentrationen auch höhere Oxydationsstufen erreicht werden, die ihrerseits einen Mehrverbrauch von Permanganat zur Folge haben. Deshalb wird vorgeschlagen, den Titrationsbereich eventuell auf 5 bis 8 ml n/100 KMnO_4 einzuschränken.

G. STRACKE, Wuppertal-Vohwinkel: *Kontinuierliche Sauerstoff-Messung in Fließ- und Abwässern*.

Vortr. behandelte die kontinuierliche Sauerstoff-Messung: die kolorimetrische Methode, die Verdrängungsmethode, die polarographische Methode und das Sauerstoff-Meßelement nach Tödl.

Auf diesen Grundlagen wurde bei der Emscher-Genossenschaft ein kontinuierlich arbeitendes Gerät entwickelt, das ein selbst-reinigendes Meßelement darstellt und mit dem eine Sauerstoff-Messung auch im Belebtschlamm möglich ist. Durch die kontinuierliche Sauerstoff-Messung ergeben sich verschiedene interessante Regelungsmöglichkeiten für Kläranlagen. [VB 65]

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft

7. bis 10. Mai 1958 in Köln

Aus den Vorträgen:

P. BAUMANN, Marl: *Planung und Bau der Bunawerke Hüls GmbH*.

Es wurden ergänzende Einzelheiten zu dem Bau der Bunawerke Hüls mitgeteilt. Der Ablauf der katalytischen Dehydrierung des n-Butan/n-Butylen-Gemisches zu 1,3-Butadien wurde erläutert. Durch das sog. CAA-Verfahren (Kupfer-Ammoniak-Acetat-Extraktion) wird das Dehydrierungsprodukt zu Reinbutadien konzentriert. Diese Prozesse werden, wie auch die bei 5 °C verlaufende Polymerisation des Butadien-Styrol-Gemisches, von zentralen Leitständen aus automatisch gesteuert. Durch in jeden Polymerisationskessel eingebaute Ammoniak-Steilrohrverdampfer wird die Einhaltung der Polymerisationstemperatur gewährleistet. Die Polymerisation wird bei 60 % Umsatz durch einen Unterbrecher abgestoppt. Nach Anlaufen der Produktion sollen in Hüls über 38000 jato Butadien und über 45000 jato Kautschuk erzeugt werden.

P. M. ARNOLD, G. KRAUS und H. R. ANDERSON, Bartlesville/Oklahoma (USA): *Beitrag zur Vulkanisation des Butadien/Styrol-Kautschuks durch γ -Bestrahlung*.

Butadien/Styrol-Mischpolymerate wurden mit energiereicher Strahlung vulkanisiert. Gegenüber Schwefel-Vulkanisaten zeigen sich in den meisten physikalischen Eigenschaften kaum wesentliche Unterschiede. Besonders vorteilhaft zeichnen sich „ γ -bestrahlte“ Vulkanisate in Bezug auf die Alterungsbeständigkeit aus, die sich durch die Verhinderung der bei Schwefel-Vulkanisaten üblichen Nachvulkanisationsvorgängen begründet. Messungen weisen darauf hin, daß der Vernetzungsvorgang nicht von bedeutender Kettensspaltung begleitet zu sein scheint. Die Bestrahlungsdosis kann durch Anwendung von Schwermetallfüllstoffen als Vulkanisationsförderer stark vermindert werden. Atomzahl, Konzentration und Teilchengröße der Füllstoffe bestimmen die Bestrahlungsdosis.

W. L. SEMON und D. CRAIG, Brecksville (USA): *Deuterierter Kautschuk*.

Die Entwicklung der cis-1,4-Polymerisation von Diolefinen mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren ermöglichte es, deuterierten Kautschuk aus deuteriertem Isopren herzustellen.

Aceton-D₆ wurde in Gegenwart von KOD mit Acetylen-D₂ zum Dimethyl-äthylenkarbinol-D₈ umgesetzt und dieses zum Dimethylvinylkarbinol-D₁₀ deuteriert. Hieraus ließ sich letzteres ohne Schwierigkeiten zum Isopren-D₈ dehydratisieren, welches mit

Hilfe eines Katalysators aus Aluminium-trialkyl und Titantetrachlorid zum deuterierten Kautschuk polymerisiert wurde.

F. ENGEL, Hüls: *Problemstellung und Ergebnisse bei der Herstellung von Kalkkautschuk im Versuchsbetrieb*.

Bei der Planung und dem Bau der Kalkkautschukgroßanlage der Buna-Werke Hüls GmbH. wurden in den chemischen Werken Hüls umfangreiche Versuchsarbeiten ausgeführt. Es wurde vor allem die kontinuierliche Polymerisation und Aufarbeitung von Buna Hüls K unter Betriebsbedingungen studiert. Man errichtete eine Anlage, die aus zehn zu einer Polymerisationseinheit geschalteten 150 l-Reaktoren mit den dazugehörigen Entgasungs- und Wiedergewinnungsanlagen besteht. Eine nach den zukünftigen Betriebsbedingungen arbeitende verkleinerte dreistufige Aufarbeitungsanlage zur Fällung sowie Aggregate zur Entwässerung und Trocknung des Kautschuks wurden in Betrieb genommen. Zweck der Versuchsanlage ist es, Rezeptur- und Einstellungsprobleme lösen zu helfen sowie optimale Betriebsbedingungen und die Betriebsüberwachung auszuarbeiten. Gleichlaufend wurden größere Mengen „Buna Hüls K“ hergestellt, um dem Verbraucher die Möglichkeit zu geben, technische Versuche und Qualitätsprüfungen gegenüber anderen Kautschuktypen auszuführen.

R. R. RADCLIFF, J. S. RUGG, A. L. MORAN und M. A. SMOOK, Wilmington: *Viton A – ein fluor-haltiges Elastomer*.

Vinylidenfluorid / Hexafluorpropylen - Mischpolymerate sind Entwicklungsprodukte aus Erfahrungen mit Polychloroprenen (Neoprene) und chlorsulfurierten Polyäthylenen (Hypalon). Fluorhaltige Elastomere sind bekannt unter ihren Bezeichnungen Viton A und Viton A-HV. Die Verarbeitung dieser Polymeren ist auf den üblichen Mischaggregaten möglich. Als Vulkanisationsagentien dienen: Polyfunktionelle Amine, organische Peroxyde und energiereiche Strahlung. Hexamethylen-diamincarbamat ist häufig Beschleuniger für Amin-Vulkanisationen. Metallocide erhöhen den Vulkanisationsgrad.

Geeignete helle und rußartige Verstärkerfüllstoffe wirken sich vorteilhaft bei speziellen Anforderungen aus. Polymere vom Typ des Viton A-HV zeichnen sich hier auf Grund höherer Viscosität durch bessere Füllstoffaufnahme aus. Vulkanisiert wird durch Pressenheizung mit anschließender Nachvulkanisation in Heißluft über 200 °C. Die ausgezeichnete Hitze- und Chemikalienbeständigkeit wurde hervorgehoben.

I. KRUSE und T. TIMM, Hamburg: *Die Temperaturabhängigkeit des mechanischen und spannungsoptischen Verhaltens von Elastomeren.*

Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls und der spannungsoptischen Konstanten von der Temperatur wurde an vielen Kautschuktypen und ähnlichen Elastomeren untersucht. Es wurden beträchtliche Abweichungen von den Theorien von F. H. Müller, W. Kuhn und F. Grün über die Proportionalität von E-Modul und absoluter Temperatur bzw. der umgekehrten Proportionalität der spannungsoptischen Konstanten und der absoluten Temperatur festgestellt. Die Theorien gelten nur für einen hypothetischen¹⁾ kautschukelastischen Stoff, dessen Molekülteile zwischen in der Wärme stabil bleibenden Vernetzungspunkten Wärmebewegungen ausführen. Bei realen¹⁾ Elastomeren sind die Netz- oder Haftpunkte aber nicht alle thermostabil. Durch Wärmesteigerung gelöste Haftpunkte im Molekül bewirken eine größere Thermoplastizität als es die erwähnte Theorie zuläßt. Ebenso hat sich bei spannungsoptischen Messungen gezeigt, daß sich an den beweglichen Molekülteilen eine Veränderung nachweisen läßt. Die Vortr. nehmen z. B. an, daß die Zunahme der optischen Anisotropie mit der Temperatur dadurch zustande kommt, daß bei Naturkautschuk ein Teil der beweglichen Molekülteile nicht isoliert, sondern mit benachbarten Molekülteilen zusammenhängend Wärmebewegungen ausführt. Dieser Zusammenhang löst sich nun bei Steigerung der Temperatur fortschreitend. Dieser Vorgang könnte für die Zunahme der optischen Anisotropie bei Erhöhung der Temperatur ausschlaggebend sein.

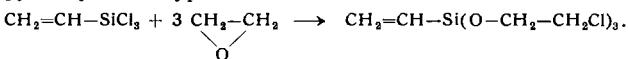
J. W. WATSON und R. JERVIS, Birmingham: *Die Bedeutung von freien Radikalen für den Verstärkungsvorgang.*

Die Reaktionsfähigkeit von Rußen mit freien Radikalen ist eine der wesentlichsten Voraussetzungen der Verstärkung. Bei der Behandlung einiger aktiver Ruße mit freien Hydroxy-Radikalen ging die Verstärkerwirkung deutlich zurück. Daraus schloß man, daß eine Wechselwirkung freier Radikale zwischen Ruß und Kautschuk wesentliche Merkmale der Verstärkerwirkung darstellen.

M. C. BROOKS, F. W. BOGGS und C. H. EWART, New York: *Der Einfluß der chemischen Natur der Oberfläche eines Füllstoffes auf seine Verstärkungseigenschaften.*

Die verstärkende Wirkung von Füllstoffen, besonders von „aktiven“ Rußen und Kieselsäuren, beruht auf ihrer Oberfläche. Nach Stearns, Johnson u. a. reagieren Füllstoffoberflächen vor allem bei aktiven Rußen chemisch mit dem Elastomer durch Bildung von zusätzlichen Schwefel-Brücken. Wird die Oberfläche eines wasserhaltigen Kieselsäure-Füllstoffes (Hi-Sil) mit Organosilanen, die olefinische Doppelbindungen enthalten, behandelt, so wird eine dem aktiven Ruß ähnliche Verstärkerwirkung erzielt. Durch Kondensation von Vinyl-Doppelbindungen an der Oberfläche des Füllstoffes wird bei SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) und Naturkautschuk die höchste Verstärkung erreicht, hingegen bringt die weniger reaktionsfähige Cyclohexenyl-Gruppe bei Butylkautschuk den besten Effekt. Die bessere Verstärkerwirkung von behandelten Silicafüllstoffen gegenüber unbehandelten äußert sich durch Erhöhung der Zugfestigkeit – speziell bei höheren Temperaturen –, Erhöhung des Dehnungsmoduls bei Abnahme der bleibenden Dehnung.

Die Vortr. versuchten, durch einfache Additionsreaktionen die zur Füllstoffbehandlung erforderlichen Alkylsilane herzustellen. Chlorsilane lassen sich leicht mit Hydroxy-Gruppen enthaltenden Verbindungen unter HCl-Abspaltung umsetzen. Eine ähnliche Reaktion findet zwischen Organosiloxanen und Diolen statt. Die bifunktionellen Diole bilden jedoch polymere Kondensationsprodukte. Ein Querverbindungen enthaltendes Gel bildet sich nicht, wenn mit einem stöchiometrischen Überschuss an Diol gearbeitet wird. Weiter wurden Alkenyl-2-chloralkoxy-siloxane hergestellt, durch Reaktion der Alkenylchlorsilane mit Äthylen- oder Propylenoxyd. Eine typische Reaktion ist:



Auch die Eignung von Allylalkoxy-silanen und Butylalkoxy-silanen wurde untersucht. Diese Verbindungen ließen sich jedoch nicht so einfach herstellen, da in Gegenwart von Chlorwasserstoff eine Nebenreaktion eintritt, wodurch die Bindung zwischen dem Silicium-Atom und dem α -Kohlenstoff-Atom aufgespalten wird.

D. C. EDWARDS und E. B. STOREY, Sarnia (Canada): *Über das System Butylkautschuk-Ruß.*

Es lassen sich verbesserte Eigenschaften von Butylkautschuk-Vulkanisaten durch physikalische oder chemische Prozesse erzielen. Die Bildung von Kautschuk-Ruß-Komplexen wird durch

¹⁾ Ein kautschukelastischer Stoff (Elastomer), auf den die genannten Theorien voll zutreffen, existiert nicht. Es handelt sich hierbei um eine Modellvorstellung.

den Einfluß von Hitze und chemischen Agentien (Promotoren) während des Mischvorganges verstärkt. Hierfür wurden u. a. benutzt: Palyac (p-Dinitroso-benzol), GMF (p-Chinondioxim) und N-5629 (N-Methyl-N-nitroso-p-nitrosoanilin). Mit dem Extraktionsverfahren wird quantitativ die Menge eines Butylkautschuks nachgewiesen, die durch Bildung an Ruß unlöslich gemacht wird.

Die beobachtete Menge gebundenen Polymerisats kann an nähernd durch das Volumen einer Schale wiedergegeben werden, die um das Rußteilchen herumliegt. Die Dicke dieser Schale wird definiert als die Hälfte der Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate über der Gesamtlänge der gekrümmten Polymerisatmoleküle. Annahmen über Größe der Rußagglomerate und Wirksamkeit des Bindungsvorganges erlauben Aussagen über die Dimensionen gekrümmelter Polymerisatmoleküle, die quantitativ mit der Theorie übereinstimmen. Die Einflüsse der Bound-Rubber-Bildung wurden erörtert.

J. LEBRAS, Paris: *Neuartige Betrachtungen über Alterungsprobleme beim Kautschuk.*

Vortr. beschäftigt sich mit der Erforschung des Mechanismus der Wirkung von Desaktivatoren. Frühere Beobachtungen zeigten schon, daß Stoffe, welche als Desaktivatoren genannt werden (als Beispiel Zink-mercaptopbenzimidazol) den Abfall der mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten während der Alterung in Sauerstoff deutlich verzögern. Die Schutzwirkung des Desaktivators wird aus der Entstehung zusätzlicher Querverbindungen gedeutet, welche während der Alterung entstehen. Diese treten denjenigen Querverbindungen zur Seite, welche der verwendete Beschleuniger selbst zu bilden vermag, verstärken die Kettenstruktur des Vulkanisats, gleichen dessen von Netzwerkbrüchen herrührenden Schäden aus und stellen dadurch mehr oder weniger die Erhaltung seiner Eigenschaften sicher. Experimentell wurde nachgewiesen, daß Desaktivatoren stets die Oxydierbarkeit der Kautschukvulkanisate herabsetzen.

S. D. GEHMAN und C. S. WILKINSON jr., Akron / Ohio (USA): *Gummi-Rißprüfung mit wechselseitiger dynamischer Zugbeanspruchung.*

Bei Gummi tritt eine Orientierung oder Faserung der Moleküle bei Zugbeanspruchung ein. In vielen Fällen unterliegt Gummi zweidimensionalen, cyclisch verlaufenden Verformungen. Bei Versuchen wurden vierkantige Probeplatten durch Dehnungsszyklen in zwei zueinander senkrechten Richtungen beansprucht. Diese wechselseitige Beanspruchung erwies sich als schädlicher auf den Ermüdungswiderstand als die der doppeltgerichteten oder einseitigen Streckung. Mit einer speziellen Prüfmaschine können Ermüdungseigenschaften von Gummi durch biaxiale Wechselbeanspruchung untersucht werden.

S. W. BUROW, Moskau: *Verwendung von Butadien/Acrylnitril-Kautschuk für wärme-beständigen Gummi.*

Wie bekannt, ließen sich Butadien/Acrylnitril-Mischpolymerate (im folgenden als Perbunan N bezeichnet) durch thermisch-oxydative Behandlung in der Form, wie man es bei Butadien-Styrol-Mischpolymeraten ausübt, nicht abbauen.

Zusätze von drei Gewichtsteilen Dimethyl-p-kresol und einem Gewichtsteil Eisenstearat, den Perbunan N-Latices vor der Koagulation zugegeben, ermöglichen den thermischen Abbau. Der Verlauf ist ähnlich dem Abbau von Butadien/Styrol-Mischpolymeraten bis zu einer Defo-Härte von 1000, zeitlich in etwa 30–45 min bei 130 °C und 3 atü Druckluft. Die Stabilität wird als gut bezeichnet. Perbunan N auf dieser Basis behandelt, bildet die Grundlage für die Zusammenstellung von Rezepturen der wärmebeständigen Gummiqualitäten. Für den Rezepturaufbau ist es wichtig, zu erfassen, ob Abbau oder Vernetzungsvorgänge vorstatten gehen. Erfassen kann man diesen Vorgang durch die Messung des Elastizitätsmoduls. Hierbei haben sich Qualitäten aus Perbunan N mit einem Acrylnitril-Gehalt von 25–28 % am besten zur Herstellung von wärmeresistentem Gummi geeignet. Perbunan N-Typen mit höherem Acrylnitril-Gehalt neigen zur Vernetzung. Es wurden die Einflüsse von Schwefel, Thiuram, einigen Alterungsschutzmitteln, Metallocyden sowie Kieselsäure-Füllstoffen und einigen Rußen untersucht. Die Qualitätsgrenzen der Wirksamkeit der Zusatzstoffe wurden in Gummi vom Standpunkt der Struktur-erhaltung bei der Erhitzung bestimmt.

I. R. C. VERVLOET, Delft: *Abrieb von rußgefüllten Gummimischungen im Laboratorium.*

Es wurde über Abriebversuche, die einer Vergleichsbeziehung zwischen der Straße und dem Akron-Croyden-Apparat standhalten, berichtet. Voraussetzung ist die Berücksichtigung der Temperaturunterschiede zwischen dem Reifen und der Probescheibe. Wesentlich sind: a) Die Einhaltung bestimmter Temperaturen

bei den Abriebversuchen in Laboratorien ermöglicht es, Temperatureinflüsse zu erkennen. b) Die Beanspruchungsintensität der Versuche läßt sich nachahmen, indem man den Einstellwinkel zwischen Gummischeibe und Umlaufrichtung des Schleifsteines variiert. Es wurde eine Übereinstimmung gefunden von Laboratoriumstemperaturen von + 20 bis 45 °C zu den Umgebungstemperaturen von 0 bis 25 °C bei Fahrversuchen.

P. KLUCKOW und E. SEEGER, Düren: Ein Beitrag zum Frosting-Problem bei Kautschukvulkanisaten.

Mit „Frosting“ werden Ausblüherscheinungen bei Kautschukvulkanisaten bezeichnet, die sich nicht durch Ablösen, Beizen oder Nachvulkanisieren beseitigen lassen. „Frosting“-Belag tritt vorwiegend bei Verwendung von hellen, naßgefalteten Verstärkerfüllstoffen auf sowie mehr bei Vulkanisaten aus Naturkautschuk als solchen aus Buna. Es wird angenommen, daß hydratisierte Kiesel säure, Aluminium und Calciumsilicat, Kaolin, Magnesiumcarbonat usw. durch die auf ihrer Oberfläche vorhandenen Hydroxyl-Gruppen bzw. das gebundene Wasser, besonders gegen Sauerstoff und Ozon empfindlich sind. Durch Bildung von sehr kleinen Oberflächenrissen, die durch Einwirkung von Sauerstoff und Ozon entstehen, wird sehr wahrscheinlich die Frosting-Bildung eingeleitet. Antioxydantien, Fichtenteer, einige Vulkanisationsbeschleuniger wie Triäthyl-trimethylen-triamin und die Guanidine verzögern die Frosting-Erscheinungen. Ebenso wirkt eine gewisse Alkalität hemmend. Frosting-fördernde Stoffe und Faktoren sind: Vulkanisation in Ammoniak, Weichmacher, Baumharz, Harzöl, lange Mastizierdauer oder besonders ozon-haltiger Kautschuk.

T.H. G. F. SCHOON und J. NAZENI, Bogor (Indonesien): Einfluß des während des Vulkanisationsprozesses herrschenden Druckes auf einige mechanische Eigenschaften ungefüllter Naturkautschuk-Vulkanisate.

Allgemein ist im Prüfwesen der Druck während des Vulkanisationsprozesses nicht standardisiert, da man annimmt, daß kleine Druckschwankungen keine wesentlichen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate bringen. Um die tatsächlichen Einflüsse studieren zu können, mußte zunächst eine spezielle Vulkanisierform konstruiert werden. Weiterhin mußte der

während der Vulkanisation herrschende Druck konstant in einem Bereich von etwa 40 bis 1000 kg/cm² eingestellt werden können. Als alle Voraussetzungen geschaffen waren, kristallisierten sich für Naturkautschuk-Vulkanisate einige bemerkenswerte Effekte heraus. So wurden Moduluswerte bei erhöhtem Druck erhöht. Der Einfluß des Druckes während der Vulkanisation auf Modulus und Stoßelastizität wird besonders stark bei höherer Dosierung der Stearinäsure.

A. ŘEŽÁBEK und L. RYCHTR, Gottwaldow: Die Rückgewinnung von Monomeren aus dem rotierenden Latexfilm.

Latices wie Butadien-Styrol-Latex lassen sich nur schwierig durch Destillation von nicht umgesetzten Monomeren (Styrol) befreien, weil der Emulgatorgehalt einerseits ein Schäumen, andererseits die Temperatur eine Koagulation bewirkt. Die Vortr. beschrieben eine Apparatur, mit der durch Zentrifugalkraft die Schaumbildung eines siedenden Latex unterdrückt wird. Ein zylindrisches, innen poliertes Rohr rotiert um seine Achse. Der Latex wird regelmäßig eingespritzt, verteilt und fließt durch sein Eigengewicht herab. Die Drehzahl des Rohres wurde so gewählt, daß eine Zentrifugalkraft von etwa 20 g wirkt. Durch eine dichte Ummantelung ist es möglich, den Druck innerhalb des Behälters auf ca. 200 mm Hg zu reduzieren. Die zum Sieden des Latex nötige Wärmemenge wurde durch einströmenden Wasserdampf zugeführt. Das monomere Styrol steigt mit dem nicht kondensierten Wasserdampf zusammen in einen Kondensator, von dem es – mit Wasser gemischt – in einen Trennbehälter abfließt.

A. KEIL und S. SCHULZ, Pirna: Einfluß der Faserstruktur auf den Ermüdungswiderstand von Cordreyon.

Es wurde versucht, eine im Reifen auftretende Beanspruchung des Cords labormäßig nachzustellen und auszuwerten. Dehnungs-Stauchungs-Beanspruchungen kommen der Praxis am nächsten. Nach dem Prinzip der aus der Gummiprüfung bekannten De-Mattia-Maschine wurde ein Prüfgerät entwickelt, mit dem es möglich ist, gut vergleichbare Prüfergebnisse zu Reifen-Fahrversuchen zu erhalten. Die Auswertungen zeigten, daß Änderungen in der Faserstruktur des Cords die Ermüdungsdauer beeinflussen.

[VB 62]

Europäische Arbeitsgemeinschaft für Fluor-Forschung und ZahndiseASEprophylaxe

28. Mai bis 2. Juni 1958 in Brüssel

Die Tagung der ORCA (*Organisme Européen de Coordination des Recherches sur la Fluor et la Prophylaxie de la Carie Dentaire*) hatte als Hauptthemen: 1. Die physiologische Wirkung niedriger Fluor-Dosen und 2. Radioisotope in der Zahnheilkunde.

J. P. Dustin (Brüssel) behandelte die Wirkung kleiner F-Dosen auf den menschlichen Organismus, besonders auf den Blutspiegel und die inneren Organe. Der normale F-Gehalt des Blutes beträgt 1 mg%. Der F-Spiegel im Blut steigt bei Personen, die fluoridiertes Trinkwasser genießen, bis zu 4 mg% an. Der F-Spiegel reagiert rasch auf F-Gaben, parallel zur Glykämie nach Kohlenhydrat-Zufuhr, aber ohne negative Phase, so daß eine hormonelle Interferenz ausgeschlossen wird. Bei hohen F-Dosen treten Tubulusveränderungen in den Nieren auf, jedoch werden 80 % des angebotenen Fluars in den Nieren nicht rückresorbiert. F wird nicht in der Schilddrüse konzentriert, jedoch zeigt sich nach Injektion von ¹⁸F eine rasche Konzentration in der Leber.

Die physiologische Wirkung von F auf die Mundhöhle behandelte **F. Bramstedt** (Hamburg). Zwei Wirkungsmechanismen werden für die karies-prophylaktische Wirkung des Fluars in der Mundhöhle beschrieben: 1. Austauschvorgänge im Hydroxyapatit des Zahnschmelzes, wobei Hydroxyfluorapatit entsteht, und 2. Wirkung auf enzymatische Prozesse. Enolase und Cytochrom C wurden durch F gehemmt. Vortr. stellte fest, daß bei kariesaktiven Personen die Glucose-Clearance-Zeit am größten ist. Die F-Konzentrationen im fluoridierten Trinkwasser sind aber nicht groß genug, um eine Enzym-Hemmung im Speichel auszulösen. Vortr. erklärt die karieshemmende Wirkung niedriger F-Dosen aus der Aktivierung des aeroben und anaeroben Glucose-Abbaues in der Mundhöhle. Es wurde eine Aktivierung des Glucose-Abbaues bis zu 86 % durch 1,10 mol F⁻ gefunden. An isolierten Hefezellen (*Candida albicans*) wurde der aerobe Abbau langsamer und geringer als der anaerobe aktiviert. Die Atmungsaktivierung ist pH-abhängig. Sie ist bei pH 7,0 höher als bei pH 7,4 und bei pH 6,0 höher als bei pH 7,0. Als Erklärung wurde gegeben, daß F nicht als Ion, sondern als HF in die Zelle eindringt, dort durch Dissoziation einen pH-Abfall verursacht, der die Auswanderung

von Kalium zur Folge hat. K ist für die Glykogen-Synthese im Mol zu Mol-Verhältnis nötig. Also würde Glucose dann zum Abbau zur Verfügung stehen.

R. Naujocks (Hamburg) bestimmte den Einfluß von F auf die energiereichen Phosphate des Speichels. Er prüfte den Gehalt an ADP, ATP und AMP und fand im Mittel im Speichel Kariesresistenter 2,6 mg% und Kariesanfälliger 5,6 mg% energiereiche Phosphate (nach 60 min im Warburg). Es zeigte sich, daß durch den Zusatz von 10⁻⁴ mol NaF zum Speichel die Verhältnisse von ATP, ADP und AMP bei Kariesanfälligen denen bei Kariesresistenter angeglichen werden können.

Die Wirkung des Speichels auf die organische Substanz der normalen und entkalkten Zahngewebe mit und ohne Fluoridierung untersuchte **J. Kothe** (Halle). Bei einer Behandlung des Schmelzes mit Speichel nahm der Stickstoff-Gehalt des Speichels in Gegenwart von F⁻ ab, während bei den Kontrollen der Schmelz Stickstoff an den Speichel abgab. **H. Schmidt** (Halle) untersuchte den enzymatischen Dentin-Abbau unter dem Einfluß von fluor-haltigen und oberflächenaktiven Substanzen. Zahnschliffe wurden 24 h mit Papain behandelt. 0,08–0,10 proz. NaF-Lösung hemmte die Proteolyse nicht, während 25 mg% Laurylsarcosinat stark hemmten. Palmitylsarcosinat aktivierte die Proteolyse.

W. Büttner (Mainz) stellte auf Grund einer tierexperimentellen Studie an der Ratte fest, daß die durch NaF-Verabreichung (50 ppm F im Trinkwasser) während der Mineralisationsperiode erlangte größere Säureresistenz des Schmelzes bei späterem Einfluß von karieserzeugender Kost nur dann erhalten bleibt, wenn F weiterhin in der Mundhöhle bzw. auf den voll entwickelten Schmelz des durchgebrochenen Zahnes einwirkt.

In seinem Einleitungsreferat zum Hauptthema Radioisotope in der Zahnheilkunde brachte **H. D. Cremer** (Gießen) Beispiele für die Anwendung von radioaktiven Isotopen in der biologischen Forschung. An Hand eigener Untersuchungen wies er auf die Möglichkeiten hin, mit Hilfe markierter Substanzen besseren Einblick in die Stoffwechselaktivität der Zahnhartsubstanzen zu gewinnen sowie unter Anwendung von ³⁵S näheres über die Bedeutung der Mucopolysaccharide im Zahn zu erfahren.

Über den Stoffwechsel von Zahnanlagen in vivo und in vitro unter Verwendung von ^{32}P und ^{45}Ca berichtete O. Eichler (Heidelberg). Aus den in vivo Experimenten an Hunden ging hervor, daß der Schmelz der Zahnkeime einen sehr viel trageren Stoffwechsel als das Dentin besitzt. In vitro Versuche wurden an frisch auspräparierten bzw. an bei 700°C veraschten Zahnteilchen von Hunden ausgeführt. Die Proben wurden 4 h bei 37°C in mit ^{45}Ca markierter Ringerlösung geschüttelt, und durch anschließende Ablösung einzelner Zahnschichten wurde eine Art Diffusionskurve aufgenommen. Auf Grund des Verlaufes der Kurven kommt Eichler zu dem Ergebnis, daß die organische Matrix des Schmelzes eine entscheidende Rolle bei der Festlegungsreaktion des Ca spielt.

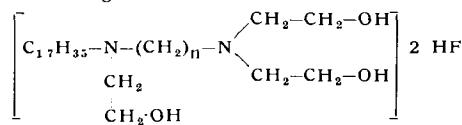
Y. Ericsson und S. Ullberg (Stockholm) studierten die Verteilung von injiziertem ^{18}F in Ratten und Mäusen mit Hilfe von Autoradiographien. Nach der Injektion wurden die Versuchstiere getötet, unmittelbar mit CO_2 gefroren, und mit einem Spezialmikrotom, welches auch Kalkgewebe schneidet, wurden $20\ \mu$ -Gefriersehnitte hergestellt und von diesen Autoradiographien gewonnen. ^{18}F wird vom Skelett aufgenommen, befindet sich in den Nieren, geringe Einlagerung fand in den Schädelknochen statt, jedoch nicht im Gehirn. Außer in den Nieren fand sich in inneren Organen kein ^{18}F . Autoradiographien von mit ^{18}F injizierten graviden Ratten zeigten eine sehr geringe F-Einlagerung in das in der Mineralisation befindliche Skelett und in die Zahnanlagen der Föten.

G. Helmcke (Berlin) zeigte elektronenmikroskopische Bilder der Initialkaries des Schmelzes. Im Gebiet der Initialkaries wurden wiederum die „Riesenkristalle“ erkannt und durch Elektronendiffraktionsuntersuchungen als Apatit identifiziert. H. Hafer (Mainz) fand nach einmaliger i.v. Injektion von 1 g Ascorbinsäure Anstieg von Lactobazillen und Streptokokken des Speichels, Rückgang der titrierbaren Speichelbasen und Blutzuckeranstieg durch 1–2 Wochen (maximal 45 Tage). Abweichend verhielt sich ein Kariesresistenter mit Paradentose, der keine dieser Veränderungen zeigte. Es wurde als Hypothese für weitere Arbeit gefolgt, daß Kariesresistente Ascorbinsäure nicht speichern, sondern rasch oxydieren und daß das Epithelglykogen der Mundschleimhaut als

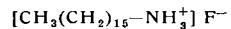
Prägungsfaktor für die Mundflora wirksam wird und damit die Kariesanfälligkeit beeinflußt. Nach örtlicher Anwendung von 6 proz. wäßriger MgSiF_6 -Lösung auf den Schmelz beobachtete O. Bock (Erlangen) ein etwa $0,5\ \mu$ unter der Schmelzoberfläche liegendes $40\text{--}50\ \mu$ breites Band. Polarisationsoptisch fand sich, daß F wohl nur in bestimmten Flächen des Apatitkristalles eingebaut wurde. Im Röntgendiffraktionsbild fand sich nur teilweise die Struktur des Hydroxylfluorapatits.

Über die Schmelzlöslichkeitsherabsetzung mit Zahnpasten berichtete H. R. Mühlmann (Zürich). Es wurden Zahnpasten auf der Grundlage organischer Fluorwasserstoff-Verbindungen benutzt, z. B.

Versuchsverbindung Nr. 297:



Versuchsverbindung Nr. 242:



Im Vergleich zu mit SnF_2 und NaF in vitro behandeltem Zahnschmelz betrug die Abnahme der Säurelöslichkeit nach Verwendung von Nr. 297 60–70 %. In Zahnpasten wurden die Substanzen durch Putzkörper inaktiviert. Die geringste Inaktivierung verursachten Zinkoxyd, Kaolin und Zinkphosphat. Mit einem Glyzerin-Schleim vermischt waren die Substanzen jedoch wirksam und ergaben im Vergleich zu NaF und SnF_2 bei NaF eine 2 proz., bei SnF_2 eine 6 bis 13 proz. und bei Nr. 297 + 242 eine 80 proz. Verringerung der Schmelzlöslichkeit. Bei der Ratte wirkten diese Verbindungen weniger toxisch als gleiche Konzentrationen von NaF .

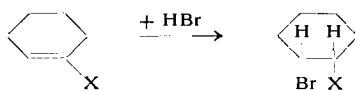
Versuche mit Na-Laurylsarcosinat-Zahnpaste in einem holländischen Kinderheim unter genauer Kontrolle ergaben, daß der Kariesbefall der Kinder, die eine 2 proz. Na-Laurylsarcosinat-Paste benutzten, während 18 Monaten nicht beeinflußt wurde. (O. Backer-Dirks, Utrecht.) [VB 69]

Münchener Chemische Gesellschaft

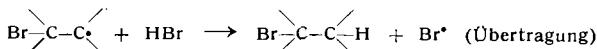
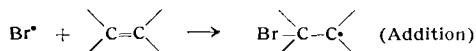
am 13. Mai 1958

H. L. GOERING, Madison (USA): Die Stereochemie von Additionsreaktionen über Radikalketten.

Die Radikalketten-Addition von Bromwasserstoff an 1-substituierte Cyclohexene ist stereospezifisch und liefert fast ausschließlich Produkte, die einer trans-Addition entstammen, obwohl eine cis-Addition zum stabileren Isomeren führen würde.



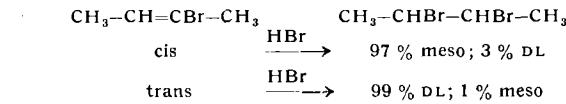
So werden 1-Brom- und Chlor-cyclohexen in cis-1,2-Dibromcyclohexan bzw. cis-1-Brom-2-chlorcyclohexan überführt. In beiden Fällen ist die Verunreinigung durch das entspr. trans-Isomere (durch cis-Addition entstanden) geringer als 0,5 %. Ausschließliche trans-Additionen beobachtet man gleichfalls an Cyclopenten-Derivaten. Vermutlich besteht die Kettenreaktion aus zwei sich abwechselnden Teilschritten:



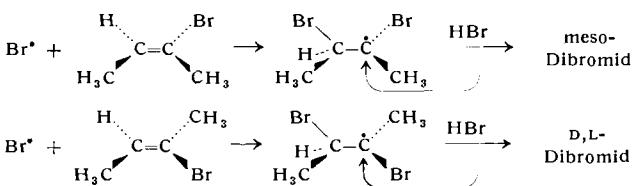
Stereoochemische Studien zeigen, daß in den bislang untersuchten cyclischen Systemen die im 2. Schritt gebildete C–H-Bindung trans-ständig zu der im 1. Reaktionsschritt geschlossenen C–Br-Bindung erscheint.

Radikalisch verlaufende Additionen von H_2S , Thiophenol und substituierten Thiophenolen an 1-substituierte Cycloalkene liefern gleichfalls überwiegend die Produkte der trans-Addition, also cis-1,2-disubstituierte Cycloalkane. Die Reaktionen verlaufen hier jedoch nicht so stereospezifisch.

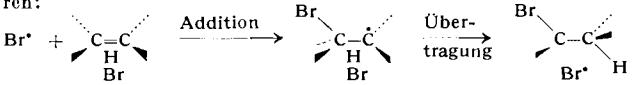
Unter günstigen Bedingungen erfolgt auch die Addition von HBr an die isomeren 2-Brom-2-butene stereospezifisch. Bei -80°C werden beide Isomere in einem Überschuß an flüssigem Bromwasserstoff in die trans-Additionsprodukte überführt.



Nimmt man an, daß die Kettenreaktion zweistufig verläuft (Addition gefolgt von Kettenübertragung), so deuten diese Experimente darauf hin, daß aus den isomeren Olefinen verschiedene Radikale als Zwischenprodukte gebildet werden. Interessant erscheint dabei die Feststellung, daß es sich bei den Radikalen aus cis- und trans-Form, falls man für sie klassische Strukturen annimmt, um Rotationsisomere handelt:



Die Lebensdauer der Radikale muß so kurz sein, daß sie keine Zeit zur gegenseitigen Umwandlung haben. Der hohe Grad an Stereospezifität (kleines Zeitintervall zwischen Addition und Kettenübertragung) ist vielleicht der Tatsache zuzuschreiben, daß Bromwasserstoff vor der Reaktion mit dem Olefin eine komplexe Bindung eingegangen ist. Unter dieser Annahme sollte man erwarten, daß das Br-Atom den Komplex von der Gegenseite attackiert. Eine schnelle H-Übertragung aus dem komplexbundenen Bromwasserstoff könnte dabei zur trans-Addition führen:



Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Stereospezifität einer unerwartet starken Einschränkung der freien Drehbarkeit um die C_2-C_3 -Bindung zuzuschreiben; eine Wechselwirkung zwischen dem β -ständigen Br-Atom und dem trisubstituierten Kohlenstoffatom könnte der Grund dafür sein.

Das Fehlen von Telomeren bei der radikalischen HBr-Addition lehrt, daß die Kettenübertragung mit HBr besonders rasch verläuft. Hier liegt möglicherweise die Ursache für die besonders ausgeprägte Stereospezifität der HBr-Anlagerung. [VB 63]