

## Übertragung von Lichtenergie und Photosensibilisation

Société de Chimie Physique, 27. bis 30. Mai 1958 in Paris

Aus den Vorträgen:

*S. NIKITINE*, Straßburg: *Experimentelle Untersuchung und Versuch einer Interpretation der Grund-Absorptionsspektren reiner Kristalle.*

Die Spektren von  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{CuJ}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{TiJ}$ ,  $\text{TiCl}$ ,  $\text{TiBr}$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{CdJ}_2$  besitzen alle ein mehr oder weniger scharfes Linienspektrum, dem ein kontinuierliches Spektrum folgt. Die Spektren lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen: zwei von ihnen lassen sich gut mit Hilfe der Theorie der Excitonenspektren beschreiben, die dritte dagegen ist von dieser Theorie bisher noch nicht vorgesehen worden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß auch das Auftreten eines Linienspektrums der dritten Gruppe auf der Bildung von Excitonen beruht.

*G. PERNY*, Straßburg: *Excitonenspektren und Polymorphismus von Silberjodid.*

Durch Verdampfen von Silber in Gegenwart von Jod-Dampf wurden dünne Kristallschichten verschiedener polymorpher Modifikationen von Silberjodid erhalten, deren Absorptions- und Luminesenzspektren gemessen wurden. Auf Grund der für jede Modifikation charakteristischen Spektren wird auf eine Bildung von Excitonen im Silberjodid-Kristall geschlossen.

*E. GRILLOT*, Paris: *Energieübertragung durch Excitonen in reinem Cadmiumsulfid.*

Einige reine Cadmiumsulfid-Kristalle besitzen bei  $20^\circ\text{K}$  eine Quasi-Wasserstoff-Emissionsserie. Bei  $4^\circ\text{K}$  tritt in diesem Spektrum eine Feinstruktur auf. Diese Emission ist als Vernichtung von Excitonen in einem Kristallgitter interpretiert worden, in dem die Konzentration an Gitterfehlstellen besonders niedrig ist. Die Untersuchung der Polarisation dieser Emission, des Zeeman-Effektes sowie der Vergleich mit dem Absorptionsspektrum desselben Kristalls unterstützen diese Hypothese.

Für die Energieübertragung kommen zwei Mechanismen in Frage, die die Bildung von Excitonen einschließen: 1. Resonanzmechanismus: die Verstärkung des leuchtenden Untergrundes (der neben den Emissionslinien immer vorhanden ist) mit zunehmender Kristalldicke zeigt, daß die Zeit, die zwischen der Absorption des eingestrahlten anregenden Photons und der zu beobachtenden Emission vergeht, der Lebensdauer mehrerer aufeinanderfolgender Excitonen entspricht. 2. Indirekter Mechanismus: nach der UV-Absorption können Excitonen im Kristallgitter durch zufällige Begegnungen zwischen Elektronen und positiven Löchern annäherungsweise gleicher Momente entstehen.

Durch Ausrichtung der Bewegung der Ladungsträger sollte die Wahrscheinlichkeit der Excitonenbildung verringert werden. Der starke Abfall der Fluoreszenzausbeute unter Einfluß relativ schwacher elektrischer Felder zeigt, daß dies der Fall ist.

*A. ZMERLI* und *H. POULET*, Paris: *Excitonen in Benzol- und Naphthalin-Kristallen bei  $20^\circ\text{K}$*  (vorgetr. von A. Zmerli).

Die Absorptionsspektren (durch polarisiertes Licht angeregt) und die Luminesenzspektren von Benzol und Hexadeutero-benzol sowie von Naphthalin und Octadeutero-naphthalin wurden bei  $20^\circ\text{K}$  aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind für  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  um  $40 \text{ cm}^{-1}$  gegeneinander verschoben, wenn das polarisierte Licht einmal parallel zur  $a$ -Achse, ein andermal parallel zur  $c$ -Achse der Kristalle eingestrahlt wird. Die entspr. Banden des Luminesenzspektrums (Übergang vom Niveau des Excitons in den elektronischen Grundzustand) sind im Falle des  $\text{C}_6\text{H}_6$  ebenfalls um  $40 \text{ cm}^{-1}$ , im Falle des  $\text{C}_6\text{D}_6$  um  $30 \text{ cm}^{-1}$  gegeneinander verschoben.

Entsprechende Beobachtungen macht man mit  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  und  $\text{C}_{10}\text{D}_8$ : die Verschiebung bei der Absorption beträgt für beide Verbindungen  $166 \text{ cm}^{-1}$ , bei der Lumineszenz dagegen nur  $14 \text{ cm}^{-1}$ .

*N. ARPIARIAN*, Paris: *Übergänge ohne Emission in Zinksulfiden bei tiefer Temperatur.*

Die Untersuchungen der durch Au aktivierten Lumineszenz von  $\text{ZnS}$ -Kristallen, die mit Co oder Ni „verunreinigt“ sind, führen zu folgendem Ergebnis: bei normaler Temperatur ( $+20^\circ\text{C}$ ) intensivieren beide Metalle die Lumineszenz, wenn sie in sehr geringer Konzentration vorliegen, und inhibieren die Lumineszenz bei größeren Konzentrationen. Ni ist dabei wesentlich wirksamer als Co. Senkt man die Temperatur auf  $-158^\circ\text{C}$ , so wird die Lös-

wirkung des Ni vermindert, die des Co dagegen erhöht, so daß sich nun beide Metalle sehr ähnlich verhalten. Die Wirkung der Lösch-Atome Ni und Co wird folgendermaßen erklärt: Zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband im  $\text{ZnS}$  befindet sich ein „Fermi-Niveau“, dessen Lage sowohl von dem Verhältnis

$$\frac{\text{Anzahl Moleküle Co (Ni)}}{\text{Anzahl Moleküle Au}} = x$$

als auch von der Temperatur abhängt. So liegen z. B. die Co-Niveaus bei  $+20^\circ\text{C}$  und kleinem  $x$  ( $<15\%$ ) oberhalb, bei großem  $x$  ( $>15\%$ ) unterhalb des Fermi-Niveaus, bei  $-158^\circ\text{C}$  und  $x \approx 3\%$  in etwa gleicher Höhe und bei  $x > 3\%$  unterhalb des Fermi-Niveaus. Die intensivierende Wirkung wird auf eine Energieübertragung von Co (Ni) auf Au zurückgeführt, die Löschwirkung auf die umgekehrte Energieübertragung. Vom angeregten Au aus erfolgt der Übergang in den Grundzustand unter Lumineszenz, vom angeregten Co (Ni) aus dagegen strahlungslos.

*W. WEST*, Rochester (USA): *Optische Sensibilisation des photographischen Prozesses* (vorgetr. von J. Bourdon, Vincennes).

Bei der optischen Sensibilisation wird das Licht durch eine auf den Silberhalogenid-Kristall adsorbierte Farbstoffschicht absorbiert, wodurch ein bewegliches Elektron und ein positives Loch im Kristall erzeugt werden. Dieses Phänomen beruht auf der Struktur des Farbstoffs: so sind nicht eben gebaute Farbstoffe unwirksam. Zwei verschiedene Mechanismen sind für die Übertragung vom Farbstoff auf den Kristall entwickelt worden:

1. direkte Übertragung eines Elektrons unter Bildung eines freien Radikals,
2. Energieübertragung.

Neuere Untersuchungen der Unterschiede der Photovolta-potentielle und des Kontakts zwischen den Farbstoffen und dem Metall (oder den Silberhalogeniden) scheinen für eine direkte Übertragung eines Elektrons zu sprechen. Andererseits konnte man keinerlei paramagnetische Elektronenresonanz feststellen, wenn man angefärbtes Silberbromid bei normaler Temperatur belichtete. Das bedeutet, daß die freien Radikale bei Zimmertemperatur Lebensdauern von weniger als einigen Millisekunden besitzen müssen. Unter bestimmten Bedingungen der Sensibilisation kann man die Fortpflanzung eines Excitons in der Farbstoffschicht beobachten; in diesem Fall wirken Fremdstoffmoleküle als Exciton-Fallen, die entweder eine erhebliche Steigerung (Übersensibilisation) oder eine Verminderung (Anti-sensibilisation) der Wirksamkeit der Übertragung hervorrufen können.

*A. TERENIN* und *E. PUTZEJKO*, Leningrad: *Optische Sensibilisation von Halbleitern durch Chlorophyll und verwandte Pigmente* (vorgetr. von A. Terenin).

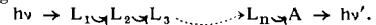
Kompakte Schichten des Chlorophylls, der Chlorophyllide, des Phäophytins und der Phthalocyanine zeigen einen internen photoelektrischen Effekt, der auf der Wanderung positiver Löcher in der Schicht beruht. Werden diese Pigmente (ebenso wie Bakteriochlorophyll, Hämatoporphyrin oder Hämatin) in monomolekularer Schicht auf elektronischen Halbleitern (n) wie z. B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HgO}$  oder  $\text{SnO}$  adsorbiert, so sensibilisieren sie diese für Wellenlängen, die nur von den Farbstoffen absorbiert werden können. Dieser Effekt wird auf einen Energietransport durch Excitonen zurückgeführt.

*F. H. BROWN*, *M. FURST* und *H. P. KALLMANN*, New York: *Energieübertragung in flüssigen und festen organischen Systemen* (vorgetr. von H. P. Kallmann).

Die durch  $\gamma$ -Strahlen oder UV-Licht hervorgerufene Fluoreszenz flüssiger oder fester organischer Lösungen wurde mit der Fluoreszenz des durch UV-Licht angeregten, reinen gelösten Stoffes verglichen. Es zeigte sich, daß ein Energietransport vom angeregten Lösungsmittel auf den unangeregten gelösten Stoff stattfindet. Die Anregung des Lösungsmittels durch UV ruft bei kleinen Konzentrationen des Gelösten eine praktisch gleich große Energieübertragung hervor wie die Anregung mit  $\gamma$ -Strahlen. Bei stark konzentrierten Lösungen dagegen ist die Fluoreszenz, die auf einem Energietransport beruht, wesentlich stärker bei Anregung durch  $\gamma$ -Strahlen als bei Anregung durch UV-Licht. Das wird durch die Teilnahme höher angeregter Zustände am Übertragungsprozeß gedeutet.

Vergleicht man die Fluoreszenz, die durch direkte Anregung des Gelösten hervorgerufen wird, mit derjenigen, die durch Energieübertragung hervorgerufen wird, so findet man, daß die Ausbeute der Energieübertragung ungefähr gleich 1 sein muß. Diese Energieübertragung findet in den meisten Fällen über den tiefsten, angeregten Elektronenzustand des Lösungsmittels statt.

In festen Lösungen verläuft die Energieübertragung genauso wie in den flüssigen Lösungen. Das bedeutet, daß in den flüssigen Systemen die Diffusion für die Energieübertragung nur eine un wesentliche Rolle spielt. Der Energietransport verläuft vielmehr so, daß die von einer Lösungsmittelmolekel (L) absorbierte Energie von L-Molekeln zu L-Molekeln weitergegeben wird, bis sie schließlich auf eine eng benachbarte Molekeln des Gelösten (A) trifft und diese anregt:



Der Rücktransport der Energie von A auf L ist dagegen nicht möglich, da der erste Anregungszustand von A wesentlich tiefer als derjenige von L liegt.

*V. ERMOLAEV und A. TERENIN, Leningrad: Energieübertragung zwischen Triplett-Niveaus (vorgetr. von A. Terenin).*

a) Intermolekulare Energieübertragung von einer Donatormolekel D auf eine Acceptor-molekel A: Benzophenon und Benzaldehyd (als D) wurden zusammen mit Naphthalin, 1-Methyl-1-Cl-, 1-Br-, 1-J-Naphthalin (als A) in Äthanol/Äther bei  $-196^{\circ}\text{C}$  mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$  bestrahlt, das nur von D absorbiert wird; die Phosphoresenzspektren wurden aufgenommen. Aus der Lösung der D-Phosphoreszenz und dem gleichzeitigen Auftauchen der A-Phosphoreszenz wird geschlossen, daß eine Energieübertragung aus dem angeregten Triplettzustand von D auf das Triplett-niveau von A erfolgt.

b) Intramolekulare Energieübertragung: Absorptions- und Phosphoresenzspektren von Benzophenon (I), p-Phenyl-benzophenon (II) und p-Hydroxy-diphenyl (III) in Äthanol/Äther bei  $-196^{\circ}\text{C}$  wurden verglichen. Während I und II sehr ähnliche, von III völlig verschiedene Absorptionspektren besitzen, sind die nach Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$  (das nur in der CO-Gruppe absorbiert wird) auftretenden Phosphoresenzspektren von I und II völlig verschieden. Da das Phosphoresenzspektrum von II demjenigen von III sehr ähnlich ist, wird angenommen, daß die bei II auftauchende Phosphoreszenz von der Diphenyl-Gruppe ausgeht.

In II tritt durch Lichtabsorption eine Singulett-Anregung der CO-Gruppe ein, gefolgt von einem Übergang in den Triplettzustand dieser Gruppe. Während in I die Phosphoreszenz durch Übergang von diesem Zustand aus in den Singulett-Grundzustand erfolgt, findet in II eine Energieübertragung vom Triplett-Zustand der CO-Gruppe zum tiefer liegenden Triplett-Niveau der Diphenyl-Gruppe statt, dem ein Übergang in den Grundzustand der Diphenyl-Gruppe unter Aussendung von Phosphoreszenzlicht folgt.

Dieselben Verhältnisse findet man bei den Carbonyl-Verbindungen des Naphthalins.

*G. PORTER und M. R. WRIGHT, Sheffield: Übertragung der Energie des Triplett-Zustandes in Lösung (vorgetr. von G. Porter).*

Kinetische Untersuchungen von Anthracen und Naphthalin ( $=A$ ) in Hexan mit Hilfe der Blitzspektroskopie zeigen, daß für das Verschwinden der triplett-angeregten Molekülen fünf Reaktionen in Frage kommen:

1. Übergang in den Grundzustand unter Strahlung (Phosphoreszenz); monomolekulare Reaktion, tritt in Lösungen praktisch nicht auf,

2. strahlungloser Übergang in den Grundzustand; monomolekulare Reaktion,

3. Selbstlöschung durch Moleküle im Grundzustand; bimolekulare Reaktion, tritt bei kleinen Konzentrationen von A praktisch nicht auf,

4. Selbstlöschung durch Moleküle im angeregten Triplettzustand; bimolekulare Reaktion,

5. Löschung durch Fremdmoleküle; bimolekulare Reaktion.

In Lösung sind bei Abwesenheit von Fremdmolekülen und bei kleiner Konzentration von A nur die Reaktionen 2) und 4) wesentlich. 4) ist als bimolekulare Reaktion viscositätsabhängig: ihr Einfluß nimmt mit steigender Viscosität ab. Nach Eliminierung der Reaktion 4) findet man aber, daß auch die monomolekulare Reaktion 2) viscositätsabhängig ist. Ihr Einfluß nimmt ebenfalls mit steigender Viscosität des Lösungsmittels ab und ist schließlich in festen Lösungen gleich Null. Dieser Effekt wird nach Lewis, Lipkin und Magel sowie nach Terenin dadurch gedeutet, daß die

Kernkonfiguration der triplett-angeregten Molekeln gegenüber derjenigen des Grundzustandes stark verdrillt ist und daß diese anomale Konfiguration durch das umgebende Lösungsmittel stabilisiert werden kann.

Als Löscher des Triplett-Zustandes (Reaktion 5) kommen vor allem die paramagnetischen Gase  $\text{O}_2$  und NO sowie die um etwa 100 mal schwächer wirksamen paramagnetischen Ionen der Übergangsmetalle wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  usw. in Frage. Ebenfalls wirksam sind Stoffe, deren Triplett-Niveau tiefer als dasjenige von A liegen, wie z. B. bei Hydrochinon, p-Phenylendiamin oder Kaliumjodid. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine Energieübertragung vom Triplett-Niveau von A auf dasjenige des Löschers.

*G. WEBER, Sheffield: Energieübertragung in Dihydro-diphosphopyridin-nucleotid.*

Nach Messungen der Absorptionsspektren, Fluoreszenzspektren und der Fluoreszenz-anregungsspektren der Lösungen von Dihydrodiphosphopyridin-nucleotid (DPNH) und von 4-Hydro-N-methyl-nicotinamid (HNM) besteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem Adenin- und dem Nicotinamid-Teil des DPNH.

Messungen der Fluoreszenz-polarisation zeigen, daß die Rotationsrelaxationszeit des DPNH etwa sechsmal größer als die des HNM ist; das beweist, daß die DPNH-Molekeln eine Rotation als Ganzes ausführt, wie man sie von einem Komplex zwischen einer Adenin- und einer Nicotinamid-Molekeln erwartet. Die Rotationsrelaxationszeit des HNM steigt auch tatsächlich um 60 % in einer konzentrierten Coffein- oder Adenosin-Lösung an. Diese Ergebnisse werden mit den mit Flavin-adenindinucleotid erhaltenen verglichen, für die frühere Untersuchungen die Existenz eines intramolekularen Komplexes ergaben.

Messungen der Fluoreszenzanregung zeigen, daß die vom Adenin-Teil des DPNH absorbierte Energie mit einer Ausbeute von etwa 30 % als Fluoreszenz des Nicotinamids wieder erscheint. Es ist wahrscheinlich, daß eine intramolekulare Energieübertragung vom ersten angeregten Singulett-Zustand des Adenins auf das erste angeregte Singulett-Niveau des Nicotinamids stattfindet.

*R. LIVINGSTON, Minneapolis: Anthracen und seine Derivate, Sensibilisatoren photochemischer Reaktionen.*

Anthracen und seine Derivate können in photochemischen Oxydationsreaktionen sowohl als Sensibilisatoren wie auch als  $\text{O}_2$ -Acceptoren wirken. Instabile, reaktionsfähige Dimere des Anthracens oder metastabile, singulett-angeregte  $\text{O}_2$ -Moleküle können als Zwischenprodukte dieser Reaktionen ausgeschlossen werden. Als Zwischenprodukt bei der  $\text{O}_2$ -Übertragung bildet sich wahrscheinlich ein metastabiles, kurzelbiges Moloxyd (Molekельverbindung einer triplett-angeregten Anthracen-Molekeln mit  $\text{O}_2$ ), die den Sauerstoff auf einen nicht angeregten Acceptor (z. B. Anthracen) überträgt.

Die kinetischen Messungen führen zusammen mit den Ergebnissen blitzspektroskopischer Untersuchungen zu folgendem Mechanismus: Anthracen (im Singulett-Grundzustand = A) geht durch Lichtabsorption in den singulett-angeregten Zustand  $\text{A}^*$  über.  $\text{A}^*$  kann durch sechs nebeneinander verlaufende Reaktionen vernichtet werden:

1. Übergang in A unter Fluoreszenzemission,
2. strahlungloser Übergang in A,
3. Reaktionen mit A unter Bildung von 2 A (Selbstlöschung durch unangeregte Anthracen-Moleküle),
4. Reaktion mit A unter Bildung von  $\text{A}_2$  (Dimerisation),
5. Reaktion mit  $\text{O}_2$  unter Bildung eines metastabilen Moloxys ( $\text{A}'\text{O}_2$  = Molekельverbindung des triplett-angeregten A mit  $\text{O}_2$ ) und
6. Übergang in den Triplettzustand  $\text{A}'$ .

$\text{A}'$  geht entweder in A über oder reagiert mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{A}'\text{O}_2$ , das nun seinerseits entweder in  $\text{A} + \text{O}_2$  zerfällt oder aber seinen Sauerstoff auf eine unangeregte Anthracen-Molekeln unter Bildung von  $\text{AO}_2$  und unter Rückbildung von A überträgt. Ferner kann  $\text{A}'\text{O}_2$  einen autoxydablen Stoff R unter Bildung von  $\text{RO}_2$  und A oxydieren. Eine genaue kinetische Analyse der letzten Reaktion zeigt, daß das metastabile  $\text{A}'\text{O}_2$  auch durch Stöße mit R in das stabile Peroxyd  $\text{AO}_2$  überführt werden kann.

*G. O. SCHENCK und K. GOLLNICK, Göttingen: Kinetik und Inhibition photosensibilisierter Reaktionen mit Sauerstoff (vorgetr. von K. Gollnick).*

Die photosensibilisierte Sauerstoff-Übertragung auf geeignete Acceptor-Moleküle verläuft über zwei kinetisch nachgewiesene, kurzelbige, angeregte Zwischenprodukte<sup>1)</sup> Senstrad und Senstrad  $\text{O}_2$ . Die durch Bengalrosa photosensibilisierte Sauerstoff-Übertragung auf  $\alpha$ -Terpinen wird durch Cyclooctatetraen (0,46), Hydrochinon (0,23), Benzidin (3,48), Dimethylanilin (0,69) und  $\alpha$ -Terpinen

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 579 (1957).

selbst (0,012) durch Desaktivierung von *Sensrad* gehemmt. Die Hemmkonstanten, bezogen auf diejenige mit  $O_2$  (= 1,00 gesetzt), verhalten sich wie die in Klammern angegebenen Zahlen.

Die für Chinone charakteristische desaktivierende Wirkung gegenüber photochemisch angeregten Molekülen ist auch bei Chinonen wie 1,8-Dihydroxy-anthrachinon als Sensibilisator zu beobachten. Die Quantenausbeute fällt daher mit zunehmender Konzentration von 1,8-Dihydroxy-anthrachinon als Sensibilisator bei der Ascaridol-Synthese ab.

Eine neue Art von Inhibitorwirkung für die photosensibilisierte  $O_2$ -Übertragung wird durch Nicotin ausgeübt. Während Inhibitoren wie p-Benzochinon usw. Katalysatoren des Übergangs elektronisch angeregter Molekülen in den Grundzustand sind, besitzt Nicotin neben seinen weniger ausgeprägten Acceptoreigenschaften die Eigenschaft eines Katalysators für den Zerfall von *Sensrad*  $O_2$  in den unangeregten Sensibilisator und  $O_2$ .

*G. OSTER*, Brooklyn, N.Y.: Durch Farbstoffe sensibilisierte Photoreduktion und Photooxydation.

Die durch Farbstoffe sensibilisierte Photoreduktion und Photooxydation verlaufen beide über einen langlebigen Anregungszustand des Farbstoffs. Dies konnte für die Photoreduktion dadurch bewiesen werden, daß kleinste Mengen KJ, die nicht die Fluoreszenz, wohl aber die Phosphoreszenz von Eosin zu inhibieren vermögen, die Leuko-eosin-Bildung in Glycerin vollständig verhindern.

Farbstoffe, wie z. B. Azo-Verbindungen, Azine, Diphenyl- und Triphenylmethane sind in Lösung im Gegensatz zu denen vom Fluorescein-Typ, zu den Thiazinen und einer Reihe von Amino-acridin-Verbindungen nicht photoreduzierbar.

Triphenylmethane, die in Lösung nicht photoreduzierbar sind, werden dies, wenn sie auf hochpolymeren Stoffen fixiert sind. Dies scheint eine charakteristische Eigenschaft derjenigen Farbstoffe zu sein, die rotationsfähige Gruppen besitzen.

Während im allgemeinen mit steigender Farbstoffkonzentration die Quantenausbeute der Photoreduktion abnimmt (Lösung des langlebigen, angeregten Zustands durch den Singulettgrundzustand), nimmt diese im Falle des Proflavins zu. Es wird angenommen, daß in diesem Falle eine Energieübertragung über größere Molekabstände stattfindet.

Alle photoreduzierten Farbstoffe sind starke Reduktionsmittel. Sie reagieren u. a. mit  $O_2$  zu  $H_2O_2$  unter Rückbildung des Farbstoffs. Die in dieser Reaktion auftretenden Radikale lösen die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen aus. Wird dagegen die Photoreduktion bei Gegenwart der monomeren Vinyl-Verbindungen unter vollständigem Ausschluß von  $O_2$  vorgenommen, so bleibt eine Polymerisation aus.

Die Untersuchung der photosensibilisierten Oxydation von p-Phenyldiamin zeigt, daß 1. nur solche Farbstoffe Sensibilisatoren sein können, die auch photoreduzierbar sind, und daß 2. der langlebige, angeregte Zustand der Farbstoffe nur von  $O_2$ , nicht aber von p-Phenyldiamin inhibiert wird. Daraus wird der Schluß gezogen, daß dieser langlebige Zustand mit  $O_2$  zu einer Zwischenverbindung reagiert, die den Sauerstoff auf das Substrat überträgt.

*J. LAVOREL*, Versailles: Der Einfluß der Konzentration auf das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum organischer Verbindungen in Lösung.

Messungen der Fluoreszenzausbeute von Fluorescein (in wäßriger alkalischer Lösung), von Thionin (in wäßriger Lösung) und von Chlorophyll (in Paraffinöl) bestätigen die Hypothese von Förster, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem fluoreszenz-

fähigen monomeren Farbstoff und dem nicht-fluoreszenzfähigen dimeren Farbstoff vorliegt. Dabei scheint die Dimerisation organischer Farbstoffe ein allgemeines Phänomen zu sein, das an die Gegenwart einer starken Absorptionsbande im langwelligen sichtbaren Gebiet gebunden ist. Links und rechts neben der langwelligen Absorptionsbande des monomeren Farbstoffs besitzt das Dimer je ein Absorptionsmaximum: das kürzerwellige beruht auf der parallelen, das längerwellige auf der anti-parallelen Anordnung der Dipole der beiden (gleichen) Teilmolekülen des Dimeren. Die Tatsache, daß bereits geringe Konzentrationen an Dimeren genügen, um die Fluoreszenzausbeute stark herabzusetzen, wird durch die Hypothese von *F. Perrin* erklärt: es findet eine Wanderung der Anregungsenergie statt, die durch die Dimeren abgefangen wird, bevor eine Fluoreszenz stattfinden kann.

*E. RABINOWITCH* und *S. S. BRODY*, Illinois: Energieübertragung und Photosynthese (vorgetr. von *E. Rabinowitch*).

Die gemessenen Lebensdauern der direkten und der sensibilisierten Fluoreszenz der Pflanzenpigmente *in vitro* und *in vivo* wurden im Zusammenhang mit dem wiederholten Energietransport in Chlorophyll-Körpern *in vivo* und dem einmaligen Energietransport von anderen Pigmenten auf Chlorophyll a diskutiert. Die Lebensdauern zeigen, daß eine oberste Grenze für die Energiewanderung im angeregten Singulettzustand existiert. Diese Grenzen sind nur wenig mit der Vorstellung einer „photosynthetischen Einheit“ von mehreren hundert Chlorophyll-Molekülen vereinbar. Die mögliche Teilnahme des metastabilen Anregungszustandes an der Energiewanderung bleibt noch aufzuklären.

Der Anstieg der Chlorophyll-Fluoreszenz in *Porphyridium* ist um etwa 0,5  $\mu\text{m/sec}$  verzögert, wenn man mit Licht der Wellenlänge, die ausschließlich vom Phycoerythrin absorbiert wird, anregt anstatt demjenigen Licht, das hauptsächlich von Chlorophyll selbst absorbiert wird. Daraus wird geschlossen, daß in den roten Algen eine Übertragung der Anregungsenergie von den Phycobilinen auf Chlorophyll a erfolgt.

*S. S. BRODY*, Illinois: Energieübertragung und Fluoreszenzspektren von *Porphyridium cruentum*.

Die photosynthetischen Wirkungsspektren von *Porphyridium cruentum* zeigen, daß die Wirksamkeit des Phycoerythrins von der Wellenlänge des Lichtes abhängt, mit dem die Zellen vorbelichtet werden sind. Werden die Zellen im blauen Licht (436  $\mu\text{m}$ ) kultiviert, so ist die Wirksamkeit des Phycoerythrins, die Fluoreszenz des Chlorophylls hervorzurufen, schwach, verglichen mit jener des Chlorophylls, dieselbe Fluoreszenz zu erzeugen. Setzt man dagegen die Zellen ungefähr 1 h einem intensiven grünen Licht (546  $\mu\text{m}$ ) aus (die notwendige Zeit scheint der Lichtintensität umgekehrt proportional zu sein), so steigt die photosynthetische Wirksamkeit des Phycoerythrins an und wird derjenigen des Chlorophylls etwa gleich. Diese Ergebnisse werden dadurch erklärt, daß das grüne Licht die Wirksamkeit der Energieübertragung von Phycoerythrin auf Chlorophyll steigern soll, wohingegen das blaue Licht diese vermindert. Die Experimente zeigen ferner, daß die Kopplung zwischen verschiedenen photosynthetischen Pigmenten eines gegebenen Organismus eher variabel als konstant ist. Daß die Änderungen der Wirksamkeit der Energieübertragung eher auf intermolekularen als auf intramolekularen Veränderungen beruhen, zeigen Messungen bei tiefer Temperatur (flüssiger Stickstoff): im Gegensatz zu den Versuchen bei normaler Temperatur treten bei tiefer Temperatur keinerlei Unterschiede der Energieübertragung durch Vorbehandlung mit grünem oder blauem Licht auf.

[VB 80]

## Symposium für Silicium-Chemie

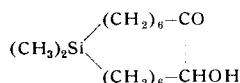
12. bis 14. Mai 1958 in Dresden

Die Chemische Gesellschaft in der DDR veranstaltete unter Leitung von Prof. Dr. *Richard Müller* in Dresden ein Symposium über organische und nichtsilicatische Siliciumchemie.

*R. Müller*, Radebeul, gab einen Überblick über Reaktionen, in denen sich Si-organische Verbindungen infolge der 3d-Orbitale beim Si anders als analoge C-organische Verbindungen verhalten. *H. Kriegsmann*, Dresden, leitete aus Kernabständen und Kraftkonstanten ab, daß das Si-Atom infolge seines Bestrebens, die 3d-Bahnen zu besetzen, mit stark elektronegativen Partnern pd-Bindungsanteile aufbaut, die durch die Art der Substituenten sowie Konjugations- und Induktionseffekte beeinflußt werden. *H. Hermann* (mit *G. Schott*), Rostock, sprach über Darstellung und Eigenschaften des Polysilans ( $\text{SiH}_x$ ). *G. Fritz*, Münster, berichtete über die Reaktionen von Silanen mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ , über die Reaktions-

produkte aus der thermischen Zersetzung von Alkylsilanen und Chloralkylsilanen sowie über das Silylphosphin. *U. Wannagat*, Aachen, behandelte Additionsverbindungen von Siliciumhalogeniden mit Pyridin wie  $\text{SiCl}_4\text{Py}_2$  oder  $\text{SiJ}_4\text{Py}_4$ , die gesteigerte Reaktionsbereitschaft der Si-Halogen-Bindung erkennen lassen und interessante Strukturprobleme aufwerfen. *F. A. Henglein*, Karlsruhe, sprach über die Umsetzung alkoholischer, phenolischer und carboxylierter OH-Gruppen mit Alkylchlorsilanen, insbes. über die Darstellung von silylierten Zuckern, Cellulosen und Pektinen, über Silylester von Polycarbonsäuren, Sulfonsäuren und Aminosäuren sowie über Silyläther von Phenol- und Hydroxykarbonsäuren, ferner über Polysiloxan-Ketten, in denen Si-Atome teilweise oder ganz durch C, B, Sb(III), Sn(II), Sn(IV), Pb(II), P und As ersetzt wurden. *H. Reimann* (mit *R. Runge*), Halle, gelang in einem

vielstufigen Verfahren die Darstellung eines 15-gliedrigen Ringes



W. Kuchen, Aachen, berichtete über das Spirodisiloxan  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SiO}_2\text{SiO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$ , das sich durch einen  $\text{SiO}_2\text{Si}$ -Vierring (wie im faserigen  $\text{SiO}_2$ ) auszeichnet und bei thermischer Behandlung in harzartige, höhernmolekulare Spiropolysiloxane übergeht. H. W. Kohlschütter, Darmstadt, wies auf Schwierigkeiten bei der Aufklärung des Systems Silicagel/Wasser durch Behandlung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  hin, wobei nur 30 % der im Silicagel noch vorhandenen  $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen erfaßt werden können. G. Schott, Rostock, untersuchte das Kondensationsverhalten sehr rein dargestellter Diorgano-silandole beim Erhitzen. H. Wessel, Jena, trug über Eigenschaften von Silicon-Filmen auf Glasoberflächen vor. H. Reuther, Radebeul, gab einen Überblick über die technische Anwendung von Siliconen im Bereich der DDR. Aus der Schule von K. A. Andrianow, Moskau, berichtete N. S. Lessow über Reaktionen von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit Schwefel-, Phosphor-, Bor-, Monocarbon- und Dicarbonäsuren sowie mit Aldehyden zu Polydiäthyl-siloxanen und A. A. Schdanow über die Synthese von Polymeren mit  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$  und  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ Ketten, ausgehend von  $\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_3$ ,  $\text{Fp} -159^\circ\text{C}$ , und  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ ,  $\text{Kp}_{10} 110^\circ\text{C}$  sowie mit  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ Ketten, die bei der Reaktion von aktiviertem Al mit Alkylsilandoliolen oder von  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{RSi}(\text{ONa})_3$  entstehen. M. G. Woronkow, Leningrad, konnte durch Spaltung von Organosiloxanen durch Alkoxy- bzw. Halogenosilane bei Gegenwart von  $\text{KOH}$  bzw.  $\text{FeCl}_3$  als Katalysatoren über inter- und intramolekulare Umgruppierungen der Bindungen  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  und  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  bzw.  $\text{Si}-\text{X}$  eine große Zahl bisher unbekannter Polyorganosiloxane darstellen.

#### Aus den Vorträgen:

RICHARD MÜLLER und H. BEYER, Radebeul: Umsetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit Silicium (vorgetr. von H. Beyer).

Beim Überleiten von  $\text{CCl}_4$  über  $\text{Si}/\text{Cu}$ -Gemische bei  $310^\circ\text{C}$  (Reaktion a) bildet sich neben  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  (15 %) und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (28 %) in "direkter Synthese" das nicht faßbare  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_3$  (I). Im hochsiedenden Rückstand (22 %) liegt das Tetrakis-(trichlorsilyl)-methan (II),  $\text{C}(\text{SiCl}_3)_4$ , vor ( $\text{Fp}$  oberhalb  $400^\circ\text{C}$ , sublimiert im Vakuum, aus Benzol kristallisierbar). Unter Einwirkung des Cu wird I schon während a) unter  $\text{CuCl}$ -Bildung zu Bis-(trichlorsilyl)-äthin (III),  $(\text{Cl}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{SiCl}_3)$ , ( $\text{Kp} 173-174^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fp} 23-24^\circ\text{C}$ ) und zu 1,2-Bis-(trichlorsilyl)-1,2-dichloräthen (IV),  $(\text{Cl}_3\text{Si})\text{ClC}=\text{C}(\text{SiCl}_3)$ , ( $\text{Kp} 246-247^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fp} 43-45^\circ\text{C}$ ) weiter umgesetzt. III reagiert mit  $\text{CH}_2\text{OH}$  zu  $(\text{CH}_2)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$  (V), mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$  (VI),  $\text{Kp} 135-136^\circ\text{C}$ , mit  $\text{Cl}_2$  bei  $20^\circ\text{C}$  stufenweise zu IV und zu  $(\text{Cl}_3\text{Si})\text{Cl}_2\text{C}-\text{CCl}_2(\text{SiCl}_3)$  (VII). III wird durch  $\text{NaOH}$ , V bereits durch  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{Si}(\text{OH})_4$  hydrolytisch gespalten; V und VI setzen sich mit wässriger  $\text{Ag}^+$ -Lösungen zu  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  um. IV wird durch  $\text{Cl}_2$  in VII, durch 2 Cu in III übergeführt. VII läßt sich auch durch Chlorieren von  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  erhalten und mit Cu in IV überführen. Überraschend leicht geht das Methan-Derivat I in das Äthylen-Derivat IV über gemäß  $2\text{I} + 4\text{Cu} \rightarrow \text{IV} + 4\text{CuCl}$ .  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  reagiert mit Si in Gegenwart von Cu (10-20 %) und bei  $300-450^\circ\text{C}$  nur zu  $\text{SiCl}_4$ , es kann daher nicht für die Bildung von III und IV nach a) verantwortlich gemacht werden. I setzt sich dagegen mit Si unter analogen Bedingungen glatt zu III und IV um und ist als das Primärprodukt der Reaktion anzusehen.

RICHARD MÜLLER, CH. DATHE und L. HEINRICH, Radebeul: Veresterung von Phenylsilanolen mit Diazo-methan (vorgetr. von Ch. Dathe).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  reagieren nicht mit ätherischer  $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ -Lösung, während sich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$  damit unter lebhafter  $\text{N}_2$ -Entwicklung zu wachsartigen, vernetzten Phenylmethoxyl-polysiloxanen, hochviscosen, nicht mehr destillierbaren Ölen oder harzartigen Substanzen umsetzt, deren  $\text{OCH}_3$ -Gehalt 11-13 % beträgt. Leitet man dagegen in methanolische Lösungen von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$  bei  $0^\circ\text{C}$  gasförmiges  $\text{CH}_2\text{N}_2$  bis zur Sättigung ein und kühlst dann auf  $-78^\circ\text{C}$ , so scheidet sich mit 90 % Ausbeute sehr reines Triphenylmethoxysilan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOCH}_3$ , aus. Ebenso kann  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  umgesetzt werden; als Reaktionsprodukt bildet sich jedoch infolge parallel verlaufender Kondensation nur ein viscoses Öl mit 13,6 %  $\text{OCH}_3$ , d. h. einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe pro Si-Atom.

RICHARD MÜLLER und R. KÖHNE, Radebeul: Definierte Siloxane mit mono-, tri- und tetrafunktionellen Baueinheiten (vorgetr. von R. Köhne).

Durch Ko-hydrolyse und anschließende Ko-kondensation ( $\equiv\text{SiCl} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}\%$ ) einiger substituierter Chlorsilane wie  $\text{SiCl}_4$  (I),  $\text{HSiCl}_3$  (II),  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  (III),  $(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiCl}$  (IV) und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  (V) gelang es, definierte Siloxane mit den Bausteinen  $\text{Si}(\text{O}\%)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}\%)_3$ ,  $\text{HSi}(\text{O}\%)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{O}\%)$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}(\text{O}\%)$  zu erhalten.

G. BECHERER und O. DÜRING, Halle: Über die Struktur des pulvelförmigen Dioxodisiloxans (vorgetr. von O. Düring).

Die röntgenographische Strukturanalyse des pulvelförmigen Dioxodisiloxans,  $(\text{HSiO}\%)_2$ , nach der verallgemeinerten Fourier-Methode ergab nach Auswertung der Atomverteilungskurven folgende Strukturanordnung: fadenförmige Polysiloxan-Ketten Si

$(-\text{Si}(\text{H})-\text{O}-)_x$  mit  $\angle \text{SiOSi} = 139^\circ$  und  $\text{Si}-\text{O} = 1,65 \text{ \AA}$  sowie  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} = 2,65 \text{ \AA}$  sind über O-Brücken mit  $\angle \text{SiOSi} = 111^\circ$  so verknüpft, daß sechsgliedrige Ringe mit Si und abwechselnd O als Ringgliedern entstehen. Die Si-Atome wie auch die O-Atome der Siloxan-Ketten liegen in Ebenen, die um  $0,1 \text{ \AA}$  parallel gegeneinander verschoben sind.

RICHARD MÜLLER und S. MUNKELT, Radebeul: Alkenylchlorsilane aus Chloralkylchlorsilanen (vorgetr. von S. Munkelt).

Bei der Dampfphasen-Dehydrohalogenierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chloräthyl-trichlorsilanen zu Vinyl-trichlorsilan, die am günstigsten bei  $400-500^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $\text{N}_2$  als Trägergas und Ferrosilicium als HCl-abspaltendem Mittel in einem Röhrenofen abläuft, lassen sich acht Teilreaktionen nachweisen:

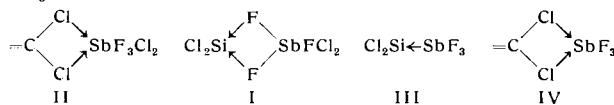
1. Dehydrohalogenierung:  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  (I) bzw.  $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$  (II)  $\rightarrow \text{CH}_2\text{CHSiCl}_3$  (III) +  $\text{HCl}$ .
2.  $\beta$ -Spaltung: I  $\rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ .
3.  $\beta$ -Umlagerung: II  $\rightarrow \text{CH}_3^*\text{CHSiCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow * \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  (IV; \* = Radikal).
4. Direkte Synthese: I bzw. II  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow \text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3)$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3)_2$ .
5. Dimerisierung: 2 IV  $\rightarrow (\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2$ .
6. Krackung: IV  $\rightarrow \text{Cl}_3\text{Si}^* + \text{C}_2\text{H}_4$ .
7. Polymerisation von III: x III  $\rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SiCl}_3)-]_x$ .
8. Reaktion des Si mit HCl aus Reaktion 1:  $\text{HCl} + \text{Si} \rightarrow$  u. a.  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{H}_2$ .

Das Verfahren gab bei Chlorpropyl-trichlorsilanen bei  $350^\circ\text{C}$   $\text{CH}_3\text{CHCHSiCl}_3$  (V) und  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3$  (VI) mit 52 % Ausbeute; bei höherer Temperatur fand hauptsächlich Zersetzung durch  $\beta$ -Spaltung statt. Chlorpropyl-trichlorsilane lassen sich jedoch bereits durch Kochen unter Rückfluß über großoberflächigen Stoffen (1-5 %) wie Ferrosilicium, feingemahlenem Fe und Cu dehydrohalogenieren. Als Hauptprodukt bildete sich jeweils VI, daneben V; mit  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{SiCl}_3$  in den Verhältnissen 3:1 (FeSi), 10:1 (Fe) und 20:1 (Cu). Aber auch  $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClSiCl}_3$  ergeben, offensichtlich infolge Isomerisierung, Gemische von V und VI. Das rohe Chlorierungsgemisch aus  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Chlorpropyl-trichlorsilan aus der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  geht beim Kochen über Ferrosilicium/Cu mit 80 % Ausbeute in V und VI im Verhältnis 1:10 über; es ist dies die bisher günstigste Darstellung des technisch wichtigen Allyl-trichlorsilans. Aus  $\delta$ -,  $\gamma$ - und  $\beta$ -Chlorbutyl-trichlorsilan bildet sich in noch rascherer Reaktion mit 90-95 % Ausbeute jeweils nur Crotyl-trichlorsilan,  $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{SiCl}_3$ . Beim Chloräthyl-trichlorsilan ist die HCl-Abspaltung wesentlich erschwert und hört auf bei Verwendung von  $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ . Allgemein wird HCl um so schwerer abgespalten, je näher die CCl-Gruppe an der  $-\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ -Gruppe steht. Die Dehydrohalogenierung verläuft mit den angegebenen Katalysatoren wesentlich günstiger als mit  $\text{AlCl}_3$ .

RICHARD MÜLLER, Radebeul: Einige Besonderheiten der organischen Silicium-Chemie.

Die Theorie der Fluorierung von CCl- und SiCl-Bindungen mit Antimonfluoriden von Booth (1935) wurde ergänzt und erweitert. Bei der Umsetzung mit  $\text{SbF}_3\text{Cl}_2$  bilden sich primär lockere Addukte unter Ausbildung koordinativer Bindungen, die im Falle des Si unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des an Si gebundenen F in die 3d-Niveaus des Si (I), im Falle des C unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des an C gebundenen Cl in die 5d-Niveaus des Sb (II), entstehen; anschließend Umgruppierung der Halogenatome zu  $=\text{ClCF}$  bzw. zu  $=\text{ClSiF}$  und  $\text{SbF}_2\text{Cl}_3$  und durchgreifende Fluorierung am Si- und C-Atom. C-H-Bindungen werden nicht fluoriert, auch  $\equiv\text{CCl}$ -Gruppen nicht, sondern nur

$=\text{CCl}_3$  und  $=\text{CCl}_2$ . Die Fluorierung der  $\equiv\text{SiCl}$ -Gruppe gelingt dagegen glatt.  $\text{SbF}_3$  fluoriert  $-\text{SiCl}_3$ ,  $=\text{SiCl}_2$  und  $\equiv\text{SiCl}$ -Gruppen; die primäre Additionsverbindung entsteht hier durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Sb in die 3d-Niveaus des Si (III). Wird dieses Elektronenpaar durch  $\text{BF}_3$  blockiert, so ist eine Fluorierung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  nicht mehr möglich.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$  wird dagegen von  $\text{SbF}_3$  allein und von  $\text{SbF}_3\text{BF}_3$  fluoriert. Allgemein lassen sich  $-\text{CCl}_3$  und  $=\text{CCl}_2$ -Gruppen nur schlecht durch  $\text{SbF}_3$  fluorieren.



*W. NOLL und K. DAMM*, Leverkusen: Über die Bestimmung von Silanol-Gruppen in Organo-polysiloxanen und ihr Verhalten bei thermischer Kondensation (vorgetr. von K. Damm).

SiOH-Gruppen in Silanolen und Organo-polysiloxanen lassen sich durch Umsetzung mit Phenylisocyanat gemäß

$2 \equiv\text{SiOH} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \equiv\text{SiOSi} \equiv + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_5 + \text{CO}_2$  quantitativ bestimmen; eine Unterscheidung zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\equiv\text{SiOH}$  ist dadurch aber nicht zu treffen. Der Wassergehalt von Siloxan-Polymeren lässt sich jedoch mit Karl-Fischer-Reagens erfassen. Die Beziehungen zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\equiv\text{SiOH}$  bei der Härtung von harzartigen Organosiloxan-Polymeren können so verfolgt werden. Aus der Intensität der Si-OH-Banden bei 2,71 und 2,77  $\mu$  ist die Abnahme der Hydroxyl-Gruppen in lösungsmittelfreien Filmen von Organo-polysiloxanen im Verlauf der thermischen Kondensation zu erkennen und zu deuten.

*U. WANNAGAT und W. LIEHR*, Aachen: Silicium-hydrat-Verbindungen (vorgetr. von U. Wannagat).

Über die Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{SiNH}\cdot\text{NHSiR}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHSiR}_3$  mit  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  hinaus<sup>1)</sup> wurden folgende Verbindungen erstmalig hergestellt:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Kp}_{40}$  73–75 °C;  $\text{D}_4^{19}$  0,7708;  $\text{n}_D^{20}$  1,3820;  $(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}\text{NHCH}_3$ ,  $\text{Kp}$  96–97 °C;  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{NNHCH}_3$ ,  $\text{Kp}_{260}$  61–63 °C;  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Kp}$ , 100 °C,  $\text{D}_4^{19}$  0,9659,  $\text{n}_D^{20}$  1,4018;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NHNH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , das beim Umkristallisieren aus nicht ganz trockenem Äther in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHNH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Fp. 156–157 °C, übergeht und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NHNH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Fp 42–43 °C.

*G. SCHOTT*, Rostock: Über die Farbe von Silicium-Verbindungen.

Durch Hybridisierung der im Grundzustand der Si-Atome noch freien d-Valenzzustände wird in Si–Si-Bindungen Bindungsverstärkung erzielt und eine Konfiguration leichtbeweglicher Elektronen geschaffen, die für die Farbigkeit verantwortlich ist, besonders dort, wo neugebildete Silan-Ketten über Siloxan-Bindungen hinweg miteinander in Wechselwirkung treten (thermische Behandlung der Hydrolyseprodukte des  $\text{HSiCl}_3$  nach Wiberg und Simmler oder des  $[\text{SiJ}]_x$  nach Schwarz und Pflugmacher) oder wo eben gebaute, flächenhaft vernetzte Silan-Ringe auftreten (Überlappung von pd-Bahnen in den Siloxenen) oder wo der Übergang aus einem regellosen Zustand in ein Kristallgitter erfolgt. Der verstärkende Farbeinfluss von Liganden ist erkennbar in der Reihe der Halogensilane (I)  $[\text{SiX}]_n$  oder bei den Siloxenen.

*D. N. ANDREJEW*, Leningrad: Die Kondensation von Methylchlorsilanen in elektrischen Entladungen.

Stille elektrische Entladungen bilden aus  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  und  $\text{H}_2$  im Ozonisator bei 24–25 kV  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  und eine Vielzahl von Alkylchlorsilanen, während  $\text{SiCl}_4$  unter analogen Bedingungen unangegriffen bleibt. Es setzten sich 60–70 % um, von den Reaktionsprodukten waren 60–70 % kondensierbare Verbindungen, die in einzelne Fraktionen aufgeteilt und zur Konstitutionsaufklärung mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  (I) weiterbehandelt wurden. – Die Reaktionen verlaufen vermutlich über Radikale gemäß

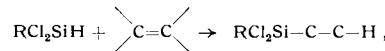
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}^*\text{Cl} + \text{Cl}$  und  $2 \text{CH}_3^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 4 \text{H}$  ab, die unter Kettenreaktionen und Rekombinierung zu den Verbindungen führen.

*W. A. PONOMARENKO*, Moskau: Die Synthese von einigen fluorierten silicium-organischen Verbindungen.

Alkyl-chlorsilicium-hydride lassen sich bei 160–180 °C im Autoklaven mit Katalysatoren wie  $\text{Pt/C}$ ,  $\text{Pt/SiO}_2$  oder 0,1 mol  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  an Fluorolefine wie  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{CFCl}$

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 69, 783 [1957].

oder  $\text{CF}_2\text{CF}_2$  sowie an Allyl-fluoralkyl-äther wie  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OCF}_2\text{CFClH}$  (Ausb. 10–35 bzw. 40–75 %) addieren:

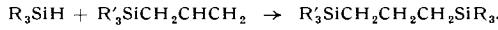


daneben finden Telomerisationen zu  $\text{RCl}_2\text{Si}(-\text{C}=\text{C}-)_n\text{H}$  statt.

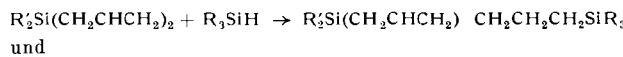
Teilweise bilden sich Isomere, so aus  $\text{CF}_2\text{CFCl}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$  nebeneinander  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCF}_2\text{CFClH}$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCFCICF}_2\text{H}$ ; auch konnte die Dimerisierung von  $\text{CF}_2\text{CFCl}$  zu einem 4-gliedrigen Ring beobachtet werden. – Fluorsilyl-Gruppen üben bei der Chlorierung mit  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  eine orientierende Wirkung aus, die stärker als die von Chlorsilyl-Gruppen ist. So ergeben sich beim Chlorieren von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiF}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}_3$  die Monochlor-Derivate in folgenden Verhältnissen von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Isomeren: 1:0,8; 1:1,2; 1:4,4 und aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$  bilden sich 18 %  $\alpha$ -, 82 %  $\beta$ - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CF}_2$ .

*A. W. TOPTSCHIEW, N. S. NAMETKIN, T. I. TSCHERNYSCHEWA* und *S. G. DURGARIAN*, Moskau: Darstellung von silicium-organischen Verbindungen durch Anlagerung von Siliciumhydriden an einige ungesättigte Verbindungen (vorgetr. von N. S. Nametkin).

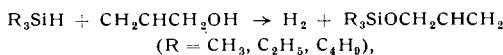
Siliciumhydride addieren sich bei 100–120 °C im Autoklaven in Gegenwart von Benzoylperoxyd als Katalysator an Alkyl-allyl-silane gemäß



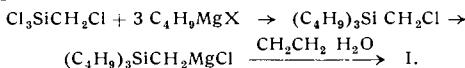
Die Ausbeuten betragen für  $\text{R}=\text{Cl}$  und  $\text{R}'=\text{CH}_3$  2 %,  $\text{C}_2\text{H}_5$  10 %,  $\text{C}_4\text{H}_9$  13 %,  $\text{Cl}$  62 % und 3  $\text{R}'=(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  22 %, für  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{R}'=\text{CH}_3$  3 %,  $\text{C}_2\text{H}_5$  36 %. Analog verlaufen bei 190–200 °C im Autoklaven mit Pt/C als Katalysator die Reaktionen



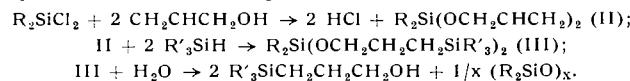
Trialkylsilane reagieren mit Allylalkohol in Gegenwart von Pt/C gemäß



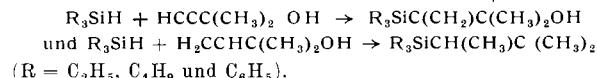
nur im Falle  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$  findet daneben Addition zu  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (I) statt. I lässt sich auch nach



synthetisieren. Siliciumorganische Alkohole entstehen nach:

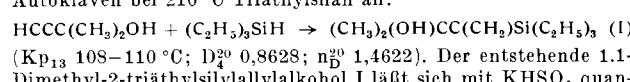


Analog verlaufen Umsetzungen, die von  $\text{R}_3\text{SiCl}$  ausgehen. Dargestellt wurden Alkohole mit  $\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ . Direkt gelangt man zu silicium-organischen Alkoholen nach:



*A. D. PETROW* und Mitarbeiter, Moskau: Acetylen- und Dien-silicium-organische Verbindungen (vorgetr. von W. A. Ponomarenko).

Dimethyl-äthiinylcarbinol lagert unter Mitwirkung von Pt/C im Autoklaven bei 210 °C Triäthylsilan an:



# Gesellschaft Deutscher Chemiker

## Festsitzung und Vortragstagung zur Achema

Eine Festsitzung und Vortragstagung der GDCh fand am 4. Juni 1958 anlässlich der Achema statt. Den Alfred-Stock-Gedächtnispreis erhielt Prof. Dr. R. Scholder<sup>1</sup>), die Adolf-von-Baeyer-Denkunze Dr. P. Schlaack<sup>1</sup>), die Carl-Duisberg-Plakette Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland<sup>1</sup>) und die Gmelin-Beilstein-Denkunze Dr. W. Foerst<sup>2</sup>).

### Aus den Plenarvorträgen:

R. SCHOLDER, Karlsruhe: *Über Orthosalze und maximale Sauerstoffkoordination<sup>3</sup>.*

Frühere Untersuchungen über Hydroxosalze und die in neuerer Zeit gelungene Darstellung von Oxometallaten mit ungewöhnlicher Wertigkeitsstufe des Zentralions führten zwangsläufig zu einer systematischen Bearbeitung der Oxosalze zahlreicher Elemente in den verschiedenen Wertigkeitsstufen. Dabei stehen zwei Fragen im Vordergrund:

1. Bei welchen Elementen führt die Untersuchung des Systems basisches Oxyd/saures Oxyd zum Auffinden des Orthosalzes im Sinne der nachfolgenden Definition?
2. Welche maximale Sauerstoff-Koordination ist bei Oxosalzen erreichbar?

Im Rahmen der Oxosalze ist der Begriff „Orthosalz“ bis heute nicht eindeutig festgelegt. Diese Bezeichnung wird einerseits im klassischen Sinne verwendet, andererseits entsprechend der von E. Zintl 1938 gegebenen Definition. Demgegenüber wird eine rein formale Festlegung des Begriffs „Orthosalz“ der allgemeinen Formulierung  $M_n^{+}XO_n^{-}$  vorgeschlagen. Die Zusammensetzung des Orthosalzes ist damit unabhängig vom jeweiligen Stand unserer Kenntnisse rein konventionell festgelegt, während das Salz maximaler Sauerstoffzahl nur durch das Experiment ermittelt werden kann.

Zur Beantwortung der oben gestellten Fragen wurden die Systeme aus den sauren Oxyden von 30 Elementen und den basischen Oxyden  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SrO$  und  $BaO$  untersucht. Die in den einzelnen Systemen auftretenden definierten Verbindungen können auf verschiedene Weise festgestellt werden. Als Kriterien wurden herangezogen: die röntgenographische Untersuchung, das Verhalten gegen Lösungsmittel, der Verlauf der thermischen Abspaltung von  $CO_2$  aus Carbonaten, die Zersetzung oder Bildung von Natrium- bzw. Barium-peroxyd im  $O_2$ -Strom und die thermische Stabilität der verschiedenen in einem Base/Säure-System dargestellten Reaktionsprodukte.

In einer allgemeinen Übersicht wurde gezeigt, daß die Zahl der Orthosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe I bis VI gegenüber den bisher bekannten in außerordentlichem Maße erweitert werden konnte.

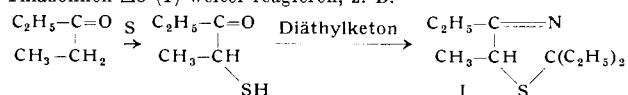
Bisher wurden zumeist Sauerstoffsalze mit dem Anion  $XO_4^{n-}$  als besonders stabile Grenzverbindungen betrachtet; lediglich bei den Telluraten und Perjodaten sind Verbindungen mit dem Oxo-Anion  $XO_6^{n-}$  schon lange bekannt. Es wurde gefunden, daß Oxosalze mit der Sauerstoff-Koordination 6 von sehr viel mehr Elementen der Wertigkeitsstufen IV bis VII erhältlich sind. Gleichzeitig wurde auch immer wieder festgestellt, daß die Sauerstoffzahl 6 nicht überschritten wird.

In einzelnen Fällen wurde beobachtet, daß Oxosalze schon bei Zimmertemperatur mit Methanol unter Bildung von Methoxy-hydroxo-salzen reagieren, einer bisher nicht bekannten Verbindungsgruppe.

Abschließend wurde auf die Zuordnung neu dargestellter Verbindungen zu bekannten Strukturtypen hingewiesen und im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen die Frage „Oxosalz“ oder „Doppeloxyd“ diskutiert.

F. ASINGER, Leuna: *Die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone<sup>3</sup>.*

Beim gemeinsamen Einwirken von elementarem Schwefel und Ammoniak auf Ketone<sup>4</sup>) entstehen in erster Phase  $\alpha$ -Mercapto-ketone, die dann mit unverändertem Keton und Ammoniak zu Thiazolinen- $\Delta 3$  (I) weiter reagieren, z. B.



Aldehyde reagieren mit Schwefel und  $NH_3$  nur in geringem Maße zu Thiazolinen- $\Delta 3$ .

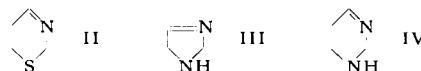
<sup>1</sup>) Vgl. Nachr. Chem. u. Techn. 6, 174 [1958].

<sup>2</sup>) Ebenda 6, 167 [1958].

<sup>3</sup>) Erscheint demnächst in erweiterter Fassung in dieser Ztschr.

<sup>4</sup>) Vgl. diese Ztschr. 68, 377, 413 [1956], 69, 720 [1957].

Die zweite Stufe der Reaktion ist verallgemeinerungsfähig, d. h. man kann praktisch jedes beliebige  $\alpha$ -Oxomercapton mit einer Oxo-Verbindung und  $NH_3$  zu Thiazolinen- $\Delta 3$  umsetzen. Bei Verwendung von Aldehyden und  $\alpha$ -Oxomercaptonen mit primärer oder sekundärer SH-Gruppe entstehen Thiazoline- $\Delta 3$ , die außerordentlich leicht zu Thiazolen dehydriert werden können. Die Kondensationsreaktion kann auch auf  $\beta$ -Mercapto-ketone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amino-ketone ausgedehnt werden, wobei Dihydro-metathiazine- $\Delta 3$  (II), Imidazoline- $\Delta 3$  (III) und Tetrahydro-pyrimidine (IV) entstehen.



Thiazoline- $\Delta 3$  und Dihydro-metathiazine- $\Delta 3$  werden von  $LiAlH_4$  zu Mercaptoaminen hydrogenolysiert. Thiazoline- $\Delta 3$  lagern Blausäure unter Bildung von 4-Cyano-thiazolidinen an. I, II, III und IV hydrolyseren mit Säuren zu Mercapto- bzw. Amino-ketonen (oder deren Folgeprodukten), Oxo-Verbindungen und Ammoniak.

Beim gemeinsamen Einwirken von Schwefel und primären Aminen auf Ketone entstehen komplizierte Stoffgemische; die erwarteten Thiazoline- $\Delta 4$  können aber bequem durch Kondensation eines  $\alpha$ -Oxomercaptans mit einem Aldehyd und einem primären Amin hergestellt werden. Ketone eignen sich in diesem Fall als Kondensationspartner weniger gut.

Wenn man bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Ketone oder Aldehyde Schwefelwasserstoff beimischt, erhält man mit zunehmender  $H_2S$ -Konzentration je nach Reaktionsbedingungen 1,2,4-Trithiolane oder Duplo-dithioketone.

HANS KUHN, Marburg/L.: *Elektronengasmodell organischer Farbstoffe<sup>5, 6</sup>.*

R. HUISINGEN, München: *Neue Beiträge zur nucleophilen aromatischen Substitution<sup>6</sup>.*

Die nucleophile aromatische Substitution mit dem klassischen additiven Chemismus verläuft nur in Anwesenheit aktivierender, elektronenaufnehmender Substituenten glatt. Die nichtaktivierte Substitution vollzieht sich erst unter drastischen Bedingungen und ist häufig von Umlagerungen in die o-Stellung begleitet.

Eine vernünftige Interpretation dieser Umlagerungen bietet ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus, für den J. D. Roberts 1953 und R. Huisgen 1954 unabhängige experimentelle Beweise fanden. Aus Halogenaromaten entstehen dabei mit Alkali-Amiden oder alkaliorganischen Verbindungen unter  $HHal$ -Abspaltung die sog. Arine. Diese sind zur Anlagerung nucleophiler Agentien befähigt, wobei die Produkte ohne und mit „Umlagerung“ nebeneinander entstehen. Auch der Druck-Phenolprozeß passiert die Stufe des Benz-ins.

Die Umsetzung von Lithium-dialkylamiden mit Halogenaromaten liefert nur in Gegenwart überschüssigen sek. Amins gute Ausbeuten an Dialkylamino-Aromaten. Alle p-Halogen-toluole geben mit Lithium-piperidid Tolyl-piperidin-Gemische mit 53% m- und 47% p-Isomeren. Aus 1- und 2-Chlor-, brom- und jod-naphthalinen werden analog identische Gemische von 31% 1- und 69% 2-Piperidino-naphthalin über die gemeinsame Zwischenstufe des Naphthins-(1,2) erhalten.

Kinetische Untersuchungen im System Lithium-piperidid oder Lithium-phenyl + Halogen-benzol vermögen die unterschiedlichen Halogen-Reaktivitäten und eine Reihe mechanistischer Details zu klären. Folgende Faktoren wurden im Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht: Natur des Halogens im Halogenbenzol, Konstitution des Aryls im Arylbromid, Konzentration an freier sek. Base, Natur des Lithium-dialkylamids. Die Fähigkeit zur Freisetzung des Arins folgt nicht der Basizität des  $HHal$ -abspaltenden Agens, worauf sich die Möglichkeit einer Amin-Katalyse der Reaktion zwischen Aryllithium und Chloraromaten gründet.

Intramolekulare Arin-Additionen unter Ringschluß eröffnen Wege zu Heterocyclen, die sich von Indolin, Tetrahydro-chinolin und -chinoxalin, Phen-morpholin, Indazolin und mittleren Ringen ableiten.

Der Charakter des Arins als thermodynamischer Zwischenstufe sowie die Basizitätsskala, bezogen auf das Arin als Lewis-Säure, werden in quantitativen Konkurrenzversuchen sichergestellt. Die Additionen an Arine werden weniger von sterischen als von elektronischen Faktoren diktiert. [VB 70]

<sup>5</sup>) Vgl. diese Ztschr. 69, 239 [1957].

<sup>6</sup>) Vgl. auch diese Ztschr. 69, 267, 268, 389, 390, 682 [1957].

# Physikalische Gesellschaft in Bayern

am 14. und 15. Juni 1958 in Würzburg

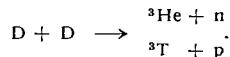
## Aus den Vorträgen:

**W. GERLACH**, München: *Über die Fusion von Wasser mit Alkohol. (Ein Beitrag zur Physik des Schorle und des Panschens)* (mit Demonstration).

Bei der Mischung von Alkohol mit Wasser tritt eine Gasentwicklung auf. Es wurde festgestellt, daß luftgesättigtes Wasser durch Zugabe von luftfreiem Alkohol vollständig entgast wird, wenn bei Temperaturen zwischen  $+6^{\circ}\text{C}$  und  $+90^{\circ}\text{C}$  1 Mol Alkohol auf 6 Mol Wasser kommen, bei Temperaturen zwischen  $+3^{\circ}\text{C}$  und  $-5^{\circ}\text{C}$  aber 1 Mol Alkohol auf 4 Mol Wasser. Methanol, Äthanol, Butanol (und über  $+30^{\circ}\text{C}$  auch Propanol) verhalten sich genau gleich. Gibt man luftgesättigten Alkohol in luftfreies Wasser, so wird bei dem gleichen Verhältnis 1:6 bzw. 1:4 die im Alkohol gelöste Luft quantitativ abgegeben. Wird Alkohol im Überschuß zu luftfreiem Wasser gemischt, so verliert der Alkohol nur bis zur Grenze 1:6 bzw. 1:4 die Luft. Die Gemische 1:6 bzw. 1:4 nehmen keine Luft auf. Entgast man bei Temperaturen unter  $+3^{\circ}\text{C}$  durch die Mischung 1:4 vollständig und erwärmt dann auf Temperaturen über  $6^{\circ}\text{C}$ , so wird gewissermaßen Alkohol frei; dieser nimmt Luft auf. Alle diese Angaben sind auf wenige Prozent reproduzierbar. Weitere besondere Eigenschaften der stöchiometrisch genau definierten Mischungen werden noch untersucht.

**E. FÜNFER, H. HEROLD, G. LEHNER, H. TUCZEK und C. ANDELFINGER**, München: *Neutronenemission stromstarker Deuterium-Entladungen* (vorgetr. von E. Fünfer).

Während beim ZETA-Projekt versucht wurde, durch eine ringförmige Entladung mit Hilfe eines Magnetfeldes mit dem heißen Gas von den Wänden bzw. den Elektroden freizukommen, wird hier ein gerades Entladungsrohr von 50 cm Länge und 20 cm Durchmesser verwendet, das mit sehr reinem Deuterium-Gas gefüllt ist. Die Entladungsströme von mehreren hundert kA liefert eine Kondensatorbatterie von 40  $\mu\text{f}$ , die mit maximal 40 kV aufgeladen wird. Dabei werden Neutronen erwartet aus der bekannten Reaktion



Das Plasma kontrahiert während einer Entladung mehrere Male (Pinch-Effekt), was durch Oszillographien von Strom und Spannung nachgewiesen wurde. Die Stromkurven zeigen Knicke, denen bei der Spannung negative Spitzen entsprechen. Mit einem Szintillationszähler wurde gezeigt, daß während der Kontraktion, also bei den Stromknicken, Neutronen frei werden. Die Kontraktion geht mit  $10^7$  cm/sec vor sich (Stoßwelle nach innen). Das folgt aus einer Untersuchung der Lichterscheinung mit einer Kerrzellen-Kamera.

Aus verschiedenen Gründen kann auf thermisches Gleichgewicht im Plasma während der Neutronenemission geschlossen und somit die Plasmatemperatur abgeschätzt werden, die sich zu etwa  $4 \cdot 10^6^{\circ}\text{K}$  ergibt.

Die Anzahl der Neutronen pro Entladung wird noch mit Aktivierungsmessungen an Ag nach Abbremsen der Neutronen in Paraffin zu  $10^7$  bestimmt. Damit wird nochmals sichergestellt, daß tatsächlich Neutronen auftreten.

**K. STIERSTADT und TH. FRANKE**, München: *Der Zusammenhang zwischen Windrichtung und künstlicher Radioaktivität der Atmosphäre* (vorgetr. von K. Stiersstadt).

Zur Messung der Radioaktivität der Luft und des Regenwassers wurden folgende Methoden verwendet: Durchsaugen der Luft durch Asbestfilter oder durch eine Korona-Entladung zur Anreicherung fester Teilchen sowie Papierchromatographie und Elektrophorese zur anschließenden Untersuchung mit Zählrohren, Ionisations- und Leitfähigkeitsmessungen, Untersuchung der Emanation nach Anreichern um den Faktor 10 nach Clusius. Die Untersuchungen erstrecken sich über etwa zwei Jahre.

Zu manchen Zeiten treten, auch mit verschiedenen Methoden gleichzeitig, Spitzen der Aktivität auf. Untersuchungen der Luft und des Regens bei verschiedenen Windrichtungen zeigen zunächst, daß bei Westwind insgesamt mehr Radioaktivität auftritt als bei anderen Windrichtungen. Berücksichtigt man aber, auch durch Rechnung, daß in unserem Gebiet (München) Westwind vorherrschend ist, so bekommt man eine gleichförmige Verteilung auf alle Richtungen. Ausgesprochen beängstigende Zunahmen, z.B. an  $^{90}\text{Sr}$  (gemessen  $10^{-10}$  Curie/m<sup>2</sup>), sind noch nicht zu verzeichnen.

**K. STIERSTADT und TH. FRANKE**, München: *Die Analyse der  $t^{-1}$ -Kurven künstlich radioaktiver Niederschläge* (vorgetr. von Th. Franke).

Aus der Art des zeitlichen Abfalls der Radioaktivität der Luft oder des Regens, die von Spaltprodukten aus Kernexplosionen herstammt, möchte man auf relative Größe und zeitlichen Abstand der Explosionsen schließen. Unter der Annahme verschieden starker Explosionsen, die mit verschiedenem zeitlichem Abstand stattgefunden hätten, werden Modellfälle von Abfallkurven berechnet und ihre Formen verglichen. Es zeigt sich, daß für eine praktische Anwendung der Rechnungen erhebliche Anforderungen an die Meßgenauigkeit zu stellen sind.

**K. H. WAECHTER**, Erlangen-Bruck: *Über den Aufbau einer Ionisationskammer zur Verwendung von Bremsstrahlung bei technischen Anlagen zur Bestimmung des Flächengewichts*.

Zur Bestimmung des Flächengewichts über einen Wert von 800 g/m<sup>2</sup> müssen relativ harte  $\gamma$ -Strahlen verwendet werden. Der Szintillationszähler ist bei der geforderten Genauigkeit zu aufwendig (Einfluß der Betriebsspannung) und nicht robust genug für technische Messungen (höhere Temperatur, Mikrofonie). Daher kommt man auf die Ionisationskammer zurück, die aber für  $\gamma$ -Strahlen geeignet gemacht werden muß. Dies erreicht man einmal durch ein Füllgas hoher Ordnungszahl (Frigen, das  $^{35}\text{Cl}$  enthält), durch Erhöhung des Gasdruckes und damit natürlich der anzulegenden Saugspannung. Außerdem werden Folien aus Metallen hoher Ordnungszahl eingebracht, um Photoelektronen zu erhalten. Die Dicken der Folien (einige  $\mu$ ) sollen so klein sein, daß die Elektronen in ihnen nicht absorbiert werden, wobei es nur um das Flächengewicht geht und nicht um die Ordnungszahl. Die Gasräume dazwischen sollen so groß sein, daß möglichst alle Elektronen ionisieren können. Durch diese Maßnahmen wurde die Ausbeute gegenüber üblichen gleich großen Kammern um den Faktor 8 gesteigert. Zur Lebensdauer wurde angegeben, daß mit  $10^6$  r noch kein Verbrauch festgestellt wurde. Für fünf Betriebsjahre sind nur  $10^4$  r zu erwarten.

**R. BRÜCKNER und H. SCHOLZE**, Würzburg: *Über IR-Banden von frisch hergestelltem  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas* (vorgetr. von R. Brückner).

$\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas enthält stets Wasser. Wird der Wassergehalt mit Hilfe der Absorptionsbanden im IR bestimmt, so fällt auf, daß einige Banden in ihrer Intensität nicht nur stark, sondern auch unterschiedlich vom Wassergehalt abhängen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich folgendes: Neben Wasser, das als OH-Gruppe in die Glasstruktur eingebaut ist, liefert auch solches Wasser Banden, das an die kristalline Borsäure  $\text{B}_2\text{O}_3$  der Verwitterungsschicht gebunden ist. Zwischen den IR-Spektren des  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glases und der kristallinen Borsäure konnten weitere Unterschiede festgestellt werden, die für Strukturfragen des Glases von Bedeutung sind.

**W. M. CONN**, Würzburg: *Einige neue Beobachtungen bei Drahtexplosionen*.

Mit Kondensatorenladungen (Spannung 4 bis 20 kV) wurden Drähte zur Explosion gebracht, die sich in geringem Abstand koaxial gegenüberstanden. Das verdampfende Metall bildet beim Niederschlag auf darunter liegenden Glasplatten „charakteristische“ Muster. Diese Beobachtungsmethode integriert über die Gesamtdauer der Entladung. Außerdem ist es gelungen, mit Hilfe von „Fenstern“ aus Kunststoff photographische Aufnahmen von etwa 1  $\mu\text{sec}$  Dauer zu erzielen, die die Vorgänge im Innern der sich um den explodierenden Draht ausbildenden Dampfwolke verfolgen lassen. Durch das Fenster tritt anscheinend keine Störung der Vorgänge ein.

**E. DEEG**, Würzburg: *Die Verwendung von Mikrowellen zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung*.

In der Glasindustrie werden zur Fabrikationskontrolle spannungsoptische Verfahren verwendet. Für undurchsichtige, schlecht leitende Körper kann man zum Nachweis von Anisotropien statt des sichtbaren Lichtes cm- und mm-Wellen verwenden. Auf der einen Seite des Prüfkörpers steht eine großflächige, linear polarisierende Sendeantenne, auf der anderen die kleine Empfangsantenne mit dazu gekreuzter Polarisationsrichtung. Damit wird der Prüfling punktweise abgetastet. Eine Rolle aus Pt, die über Papier gleitet, das mit KJ getränkt ist, zeichnet die durchgelassenen Intensitäten direkt synchron mit der Abtastung auf. Schlüsse

lassen sich aus dem Vergleich zweier Diagramme ziehen, bei denen der Prüfling um die Strahlenrichtung als Achse um 90° gedreht ist. Nach diesem Verfahren machen sich besonders bemerkbar Grenzen von Entmischungsbereichen, Texturen und mechanische Spannungen. In grobkörnigen Produkten überwiegen die ersten beiden Erscheinungen.

#### D. STARK, München: Feldemission mit Pd-Spitzen.

Bei der Untersuchung der Feldemission von Pd bereitet die Reinigung der Spitzen von Restgasen Schwierigkeiten, die auf den relativ niedrigen Schmelzpunkt von Pd zurückzuführen sind<sup>1)</sup>. Bei Rh und Ir genügt Abätzen mit Flußsäure und Reinigen durch Ausheizen. Man kann sich nun bei Pd so helfen, daß man die Pd-Spitzen erst durch hohe Felder oder Ausheizen (12 h auf 520 °C) abbaut, bis nur noch eine homogene Emission zu beobachten ist. Anschließend wird aus einer fremden Quelle, die vorher entgast wurde, Pd aufgedampft. Man erhält einwandfreie Feldemissionsbilder.

W. WAIDELICH, München: Zusammenhang zwischen der Struktur der Silberbromid-Körner und der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen.

Aus Röntgenmessungen (Abhängigkeit der Halbwertsbreite von Debye-Scherrer-Linien vom Braggschen Winkel) an zahlreichen photographischen Emulsionen ergab sich ein stochastischer Zusammenhang zwischen innerem Kornaufbau und Empfindlichkeit: Je höher die Empfindlichkeit, desto kleiner die Größe der kohärenten Bereiche. Das latente Innenbild entsteht demnach hauptsächlich an den Grenzen der kohärenten Gitterbereiche, die nach heutiger Auffassung vorwiegend aus Versetzungsseiln aufgebaut sind. Im Inneren eines ungestörten AgBr-Gitters ist also kein Platz für ein wachsendes Zentrum des latenten Bildes vorhanden. Dieser Sachverhalt kann durch einen photographischen Test bestätigt werden: Bei getrennter Entwicklung der an der Oberfläche und im Korninneren gebildeten Entwicklungszentren findet man, daß bei hochempfindlichen Emulsionen mit zahlreichen

<sup>1)</sup> K. Caspary u. E. Krautz, Z. Metallkunde 49, 3 [1958].

inneren Korngrenzen das Innenbild vergleichsweise viel stärker ausgeprägt ist als bei unempfindlichen Emulsionen, deren Körner wenig Störungen im kristallinen Aufbau zeigen. [VB 74]

#### GDCh-Ortsverband Saar

am 12. Juni 1958 in Saarbrücken

H. CORDES, Braunschweig: Viscosität und Oberflächenspannung schmelzflüssiger Metalle.

Die experimentelle Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung und der Oberflächenspannung im Bereich der Legierungsreihe des Zweistoffsystems Blei-Zinn führt zu Werten, die eine Besonderheit der Legierung eutektischer Zusammensetzung bereits bei Temperaturen erkennen lassen, die weit über dem Schmelzpunkt liegen. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Viscosität wird durch die Theorie des freien Volumens von Eyring in guter Genauigkeit wiedergegeben. Die mangelnde Wiedergabe der Absolutwerte legt eine gewisse Modifikation der Eyringschen Vorstellung nahe. Die große Ähnlichkeit im Temperatur-Viscositätsverhalten der eutektischen Legierung macht die Annahme eines vergleichsweise hohen Ordnungszustandes der eutektischen Schmelze wahrscheinlich. Die Ermittlung der Oberflächenkonzentration an der Komponente mit der kleineren Oberflächenspannung bestätigt den von Bircumshaw gezogenen Schluß, daß die Oberfläche einer flüssigen eutektischen Schmelze bei der eutektischen Temperatur von einer einatomaren Schicht von Blei-Atomen gebildet wird. Die Grenzflächenkonzentration von Blei fällt zu beiden Seiten der eutektischen Konzentration stark ab. Die Folgerungen aus den Viscositätsmessungen werden durch die Messungen der Oberflächenspannung bestätigt.

Die überragende Bedeutung des eutektischen Legierungsanteils in schmelzflüssigen Metallen wird durch eine eingehende Betrachtung des Lötvorganges erkennbar. Die Eigenschaften der kompakten Lote, die Festigkeit der Lotverbindung, das Fließ- und Formfüllungsvermögen u. a. m. werden einheitlich gedeutet.

[VB 67]

## Rundschau

Die Verbrennung von Metallen in Sauerstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen untersuchten A. V. Grosse und J. B. Conway. Eine Anordnung ähnlich einem Acetylen-Brenner gestattet die getrennte Zufuhr von Metall(pulver) und Sauerstoff. Untersucht wurden Al, Mg, Fe, Mn, Si, Ti, Zr, Ca, Mg/Al-, Ca/Si-, Zr/Si-, Al/Si-Legierungen sowie einige Carbide. Das Metallpulver muß feiner als 200 mesh sein. Metallpulver und Sauerstoff müssen aus der Brenndüse mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit austreten (unter Druck), um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt von der Partikelgröße ab und beträgt z. B. für Al 4–6  $\mu$  30 m/sec. Flammentemperaturen Al/O<sub>2</sub> > 3500 °K (1 atm), 4400 °K (10 atm); Mg/O<sub>2</sub> < 2800 °K, La, Zr, Hf, Th/O<sub>2</sub> ~ 4800 °K. (Ind. Engng. Chem. 50, 663 [1958]). — Gā. (Rd 250)

Papierchromatographische Trennung von Trithionen versuchte L. Jirousek. Sie gelingt nur auf präpariertem Papier (1. 30 % äthanolische Formamid-Lösung, 2. 20 % petrolätherische Ligroin-(190–210 °C)-Lösung). Mobile Phase: für 1. Petroläther, für 2. 80 % Äthanol. Technik: absteigend, auf Whatman 1, in schmalen, mit Filterpapier ausgekleideten Kammern kleinen Rauminhalt. Die Gefäße müssen mit Lösungsmittel-Dampf völlig gesättigt sein, da die Trithione sich mit dem Lösungsmittel verflüchtigen. Fixierung der Trithion-Flecke mit frischem Eisen(III)-chlorid(10 %)-Eisen(III)-cyanid(1 %)-Gemisch, 1:1. Die blauen Flecke werden mit verd. HCl stabilisiert. Laufgeschwindigkeit für formamid-imprägniertes Papier 30 cm/100 min. (Naturwissenschaften 45, 211 [1958]). — Gā. (Rd 252)

Die Bestimmung von  $\gamma$ -Mengen Fluorid beschreibt H. M. Nielsen. Zur Anreicherung von Fluorid und Befreiung von störenden Ionen wird an Dowex-1 (Acetat-Form) adsorbiert und Fluorid mit steigenden Mengen Na-Acetat eluiert. Die Farbbildung mit Eriochrome Cyanin R, Zirkonylnitrat-dihydrat und HCl wird colorimetrisch bei 527,5  $\mu$  gemessen. Es sind 1 bis 10  $\gamma$  Fluorid erfassbar. Die Genauigkeit beträgt 5 % der Fluorid-Menge. Die Methode eignet sich zur Bestimmung in tierischen Geweben, Luftproben, usw. (Analytic. Chem. 30, 1009 [1958]). — Ma. (Rd 259)

Nitrosonium-bromtetrafluorid, NO(BrF<sub>4</sub>), wurde von A. Chrétien und P. Bouy durch Umsetzung von Nitrosylfluorid mit BrF<sub>3</sub> bei 20 °C oder aus NO und BrF<sub>3</sub> erhalten. Die oktaedrisch kristallisierende Verbindung,  $d = 2,85$ , reagiert heftig mit kaltem Wasser. Mit SiF<sub>4</sub>-Dampf entstehen bei 20 °C BrF<sub>3</sub> und (NO)<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>). Die zwischen NO(BrF<sub>4</sub>) und K(BrF<sub>4</sub>) bestehende enge kristallographische Beziehung spricht für die Existenz des (NO)<sup>+</sup>-Kations. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 246, 2493 [1958]). — Ma. (Rd 260)

Die Kristallstruktur des Azurits, Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, haben G. Gatlow und J. Zemann neu bestimmt. Bei der Überprüfung der Brasseurschen Struktur<sup>1)</sup> fanden sie Fehler in den Sauerstoff- und Kohlenstoff-Lagen. Die neuen Werte:  $a = 5,00 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,85 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,35 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 92^\circ 20'$ ; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c-C<sub>2h</sub>; Zellinhalt: Cu<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Die Abstände Cu $\rightarrow$ O (Carbonat bzw. Hydroxyl) betragen 1,88 bzw. 2,05  $\text{\AA}$ . Jeder O aus Carbonat gehört auch einem Cu an; die OH verbinden jeweils drei Cu-Atome. O aus Carbonat und Hydroxyl umgeben die Cu-Atome planar quadratisch. (Naturwissenschaften 45, 208 [1958]). — Gā. (Rd 249)

Arsen im Haar. Die radioaktive Aktivierungsanalyse ist für Arsen besonders empfindlich und erlaubt die Bestimmung des Arsen-Gehaltes von Einzelhaaren. In diesem Zusammenhang fanden J. M. A. Lenihan und Mitarbeiter, daß Haare von weiblichen Laborangestellten bis zu 4,2  $\cdot 10^{-3}$  % As enthielten, während der normale Gehalt bei weniger als 10<sup>-4</sup> % liegt. Es stellte sich schließlich heraus, daß zwei als Haarwaschmittel dienende Präparate Arsen enthielten. Daraus war es beim Waschen der Haare offensichtlich absorbiert worden. Anscheinend war Arsen in die verwendeten Sulfone der Waschmittel über den Bleikammerprozeß zur Schwefelsäure-Herstellung aus dem Pyrit dorthin gelangt. Nach Rücksprache mit den Herstellern konnte durch Verwendung von Kontakt Schwefelsäure der As-Gehalt auf das normale Maß herabgedrückt werden. (Nature [London] 161, 1464 [1958]). — Se. (Rd 247)

<sup>1)</sup> H. Brasseur, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 82, 195 [1932].