

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 Cu_2O , HgJ_2 , PbJ_2 , CuJ , CuCl , CuBr , TlJ , TlCl , TlBr , CdS und 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 Exzitonenspektren 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 Exzitonen beruht.

G. PERNY, Straßburg: *Exzitonenspektren 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 Lumineszenzspektren gemessen wurden. Auf Grund der für jede Modifikation charakteristischen Spektren wird auf eine Bildung von Exzitonen im Silberjodid-Kristall geschlossen.

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

Einige reine Cadmiumsulfid-Kristalle besitzen bei 20 °K eine Quasi-Wasserstoff-Emissionsserie. Bei 4 °K tritt in diesem Spektrum eine Feinstruktur auf. Diese Emission ist als Vernichtung von Exzitonen in einem Kristallgitter interpretiert worden, in dem die Konzentration an Gitterfehlstellen besonders niedrig ist. Die Untersuchung der Polarisierung 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 Exzitonen 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 eingestrahnten anregenden Photons und der zu beobachtenden Emission vergeht, der Lebensdauer mehrerer aufeinanderfolgender Exzitonen entspricht. 2. Indirekter Mechanismus: nach der UV-Absorption können Exzitonen im Kristallgitter durch zufällige Begegnungen zwischen Elektronen und positiven Löchern annäherungsweise gleicher Momente entstehen.

Durch Ausrichtung der Bewegung der Ladungsträger sollte die Wahrscheinlichkeit der Exzitonbildung 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: *Exzitonen in Benzol- und Naphthalin-Kristallen bei 20 °K* (vorgetr. von A. Zmerli).

Die Absorptionsspektren (durch polarisiertes Licht angeregt) und die Lumineszenzspektren von Benzol und Hexadeutero-benzol sowie von Naphthalin und Octadeutero-naphthalin wurden bei 20 °K aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind für C_6H_6 und C_6D_6 um 40 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 Lumineszenzspektrums (Übergang vom Niveau des Exzitons in den elektronischen Grundzustand) sind im Falle des C_6H_6 ebenfalls um 40 cm^{-1} , im Falle des C_6D_6 um 30 cm^{-1} gegeneinander verschoben.

Entsprechende Beobachtungen macht man mit C_{10}H_8 und C_{10}D_8 : die Verschiebung bei der Absorption beträgt für beide Verbindungen 166 cm^{-1} , bei der Lumineszenz dagegen nur 14 cm^{-1} .

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

Die Untersuchungen der durch Au aktivierten Lumineszenz von ZnS-Kristallen, die mit Co oder Ni „verunreinigt“ sind, führen zu folgendem Ergebnis: bei normaler Temperatur (+ 20 °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 °C, so wird die Lösch-

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 ZnS befindet sich ein „Fermi-Niveau“, dessen Lage sowohl von dem Verhältnis

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

als auch von der Temperatur abhängt. So liegen z. B. die Co-Niveaus bei +20 °C und kleinem x (<15 %) oberhalb, bei großem x (>15 %) unterhalb des Fermi-Niveaus, bei -158 °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-Kristallen 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-potentiale 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 Exzitons in der Farbstoffschicht beobachten; in diesem Fall wirken Fremdstoffmolekeln als Exzitonen-Fallen, die entweder eine erhebliche Steigerung (Übersensibilisation) oder eine Verminderung (Anti-sensibilisation) der Wirksamkeit der Übertragung hervorrufen können.

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

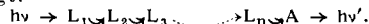
Kompakte Schichten des Chlorophylls, der Chlorophyllide, des Phäophytins und der Phthalocyanine zeigen einen internen photoelektrischen Effekt, der auf der Wanderung positiver Löcher in der Schicht beruht. Werden diese Pigmente (ebenso wie Bacteriochlorophyll, Hämatoporphyrin oder Hämatin) in monomolekularer Schicht auf elektronischen Halbleitern (n) wie z. B. ZnO, HgO oder SnO adsorbiert, so sensibilisieren sie diese für Wellenlängen, die nur von den Farbstoffen absorbiert werden können. Dieser Effekt wird auf einen Energietransport durch Exzitonen 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 γ -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 γ -Strahlen. Bei stark konzentrierten Lösungen dagegen ist die Fluoreszenz, die auf einem Energietransport beruht, wesentlich stärker bei Anregung durch γ -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 unwesentliche Rolle spielt. Der Energietransport verläuft vielmehr so, daß die von einer Lösungsmittelmolekel (L) absorbierte Energie von L-Molekel zu L-Molekel weitergegeben wird, bis sie schließlich auf eine eng benachbarte Molekel 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. TEREININ, Leningrad: *Energieübertragung zwischen Triplett-Niveaus* (vorgetr. von A. Terenin).

a) Intermolekulare Energieübertragung: von einer Donator-molekel 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°C mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ bestrahlt, das nur von D absorbiert wird; die Phosphoreszenzspektren wurden aufgenommen. Aus der Löschung 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 Phosphoreszenzspektren von Benzophenon (I), p-Phenyl-benzophenon (II) und p-Hydroxy-diphenyl (III) in Äthanol/Äther bei -196°C wurden verglichen. Während I und II sehr ähnliche, von III völlig verschiedene Absorptionsspektren besitzen, sind die nach Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ (das nur in der CO-Gruppe absorbiert wird) auftretenden Phosphoreszenzspektren von I und II völlig verschieden. Da das Phosphoreszenzspektrum 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 Molekeln fünf Reaktionen in Frage kommen:

1. Übergang in den Grundzustand unter Strahlung (Phosphoreszenz); monomolekulare Reaktion, tritt in Lösungen praktisch nicht auf,
2. strahlungsloser Übergang in den Grundzustand; monomolekulare Reaktion,
3. Selbstlöschung durch Molekeln im Grundzustand; bimolekulare Reaktion, tritt bei kleinen Konzentrationen von A praktisch nicht auf,
4. Selbstlöschung durch Molekeln im angeregten Triplettzustand; bimolekulare Reaktion,
5. Löschung durch Fremdmolekeln; bimolekulare Reaktion.

In Lösung sind bei Abwesenheit von Fremdmolekeln 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 Molekel gegenüber derjenigen des Grundzustandes stark verdrillt ist und daß diese anomale Konfiguration durch das umgebende Lösungsmittel stabilisiert werden kann.

Als Löseher des Triplett-Zustandes (Reaktion 5) kommen vor allem die paramagnetischen Gase O_2 und NO sowie die um etwa 100 mal schwächer wirksamen paramagnetischen Ionen der Übergangsmetalle wie Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} usw. in Frage. Ebenfalls wirksam sind Stoffe, deren Triplett-Niveaus 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 Löseher.

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 Fluoreszenzpolarisation zeigen, daß die Rotationsrelaxationszeit des DPNH etwa sechsmal größer als die des HNM ist; das beweist, daß die DPNH-Molekel eine Rotation als Ganzes ausführt, wie man sie von einem Komplex zwischen einer Adenin- und einer Nicotinamid-Molekel 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 O_2 -Acceptoren wirken. Instabile, reaktionsfähige Dimere des Anthracens oder metastabile, singulett-angeregte O_2 -Molekeln können als Zwischenprodukte dieser Reaktionen ausgeschlossen werden. Als Zwischenprodukt bei der O_2 -Übertragung bildet sich wahrscheinlich ein metastabiles, kurzlebige Moloxyd (Molekelverbindung einer triplett-angeregten Anthracen-Molekel mit 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 A^* über. A^* kann durch sechs nebeneinander verlaufende Reaktionen vernichtet werden:

1. Übergang in A unter Fluoreszenzemission,
2. strahlungsloser Übergang in A,
3. Reaktionen mit A unter Bildung von 2 A (Selbstlöschung durch unangeregte Anthracen-Molekeln),
4. Reaktion mit A unter Bildung von A_2 (Dimerisation),
5. Reaktion mit O_2 unter Bildung eines metastabilen Moloxyds ($\text{A}'\text{O}_2$ = Molekelverbindung des triplett-angeregten A mit O_2) und
6. Übergang in den Triplettzustand A' .

A' geht entweder in A über oder reagiert mit 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-Molekel unter Bildung von AO_2 und unter Rückbildung von A überträgt. Ferner kann $\text{A}'\text{O}_2$ einen autoxydablen Stoff R unter Bildung von RO_2 und A oxydieren. Eine genauere kinetische Analyse der letzten Reaktion zeigt, daß das metastabile $\text{A}'\text{O}_2$ auch durch Stöße mit R in das stabile Peroxyd 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 Acceptoren verläuft über zwei kinetisch nachgewiesene, kurzlebige, angeregte Zwischenprodukte¹⁾ Sensrad und Sensrad O_2 . Die durch Bengalrosa photosensibilisierte Sauerstoff-Übertragung auf α -Terpinen wird durch Cyclooctatetraen (0,46), Hydrochinon (0,23), Benzidin (3,48), Dimethylanilin (0,69) und α -Terpinen

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 579 [1957].

selbst (0,012) durch Desaktivierung von Sens^{rad} gehemmt. Die Hemmkonstanten, bezogen auf diejenige mit O_2 (= 1,00 gesetzt), verhalten sich wie die in Klammern angegebenen Zahlen.

Die für Chinine charakteristische desaktivierende Wirkung gegenüber photochemisch angeregten Molekeln 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 Molekeln in den Grundzustand sind, besitzt Nicotin neben seinen weniger ausgeprägten Acceptoreigenschaften die Eigenschaft eines Katalysators für den Zerfall von $\text{Sens}^{\text{rad}} \text{O}_2$ 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 Aminoacridin-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 (Löschung 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 Molekelabstände 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-Phenylendiamin 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-Phenylendiamin 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) Teilmolekeln des Dimers. Die Tatsache, daß bereits geringe Konzentrationen an Dimerem 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* (vorgelegt 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-Molekeln 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 mμ/sec verzögert, wenn man mit Licht der Wellenlänge, die ausschließlich vom Phycoerythrin absorbiert wird, anregt anstatt mit 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 worden sind. Werden die Zellen im blauen Licht (436 mμ) 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 mμ) 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

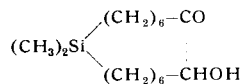
12. bis 14. Mai 1958 in Dresden

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 C_2H_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 SiCl_4Py_2 oder SiJ_4Py_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 carboxylischer OH-Gruppen mit Alkylchlorosilanen, insbes. über die Darstellung von silylierten Zuckern, Cellulosen und Pektinen, über Silylster von Polycarbonsäuren, Sulfonsäuren und Aminosäuren sowie über Silyläther von Phenol- und Hydroxycarbonsäuren, 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

vielfstufigen 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 SiO_2Si -Vierling (wie im faserigen SiO_2) auszeichnet und bei thermischer Behandlung in harzartige, höhermolekulare Spiropolysiloxane übergeht. H. W. Kohlschütter, Darmstadt, wies auf Schwierigkeiten bei der Aufklärung des Systems Silicagel/Wasser durch Behandlung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 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-silandiole 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. Lesnow 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 Dicarbonsäuren 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 $\text{Al}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$, Fp -159°C , und $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$, Kp 110°C sowie mit $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ Ketten, die bei der Reaktion von aktiviertem Al mit Alkylsilandiolen oder von 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 KOH bzw. 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 CCl_4 über Si/Cu -Gemische bei 310°C (Reaktion a) bildet sich neben SiCl_4 , Si_2Cl_6 (15 %) und C_2Cl_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 (Fp oberhalb 400°C , sublimiert im Vakuum, aus Benzol kristallisierbar). Unter Einwirkung des Cu wird I schon während a) unter CuCl -Bildung zu Bis-(trichlorsilyl)-äthin (III), $(\text{Cl}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{SiCl}_3)$, (Kp $173-174^\circ\text{C}$, Fp $23-24^\circ\text{C}$) und zu 1.2-Bis-(trichlorsilyl)-1.2-dichloräthen (IV), $(\text{Cl}_3\text{Si})\text{ClC}=\text{CCl}(\text{SiCl}_3)$, (Kp $246-247^\circ\text{C}$, Fp $43-45^\circ\text{C}$) weiter umgesetzt. III reagiert mit CH_3OH zu $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{OCH}_3)_3$ (V), mit CH_3MgBr zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (VI), Kp $135-136^\circ\text{C}$, mit Cl_2 bei 20°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 NaOH, V bereits durch H_2O , unter Bildung von C_2H_2 und $\text{Si}(\text{OH})_4$ hydrolytisch gespalten; V und VI setzen sich mit wäßrigen Ag^+ -Lösungen zu Ag_2C_2 um. IV wird durch 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 $2\text{I} + 4\text{Cu} \rightarrow \text{IV} + 4\text{CuCl}$. C_2Cl_4 reagiert mit Si in Gegenwart von Cu (10–20 %) und bei $300-450^\circ\text{C}$ nur zu 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 a) anzusehen.

RICHARD MÜLLER, CH. DATHE und L. HEINRICH, Radebeul: Veresterung von Phenylsilanolen mit Diazomethan (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 CH_2N_2 -Lösung, während sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ damit unter lebhafter N_2 -Entwicklung zu wachstümlichen, vernetzten Phenylmethoxyl-polysiloxanen, hochviscosen, nicht mehr destillierbaren Ölen oder harzartigen Substanzen umsetzt, deren OCH_3 -Gehalt 11–13 % beträgt. Leitet man dagegen in methanolische Lösungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ bei 0°C gasförmiges CH_2N_2 bis zur Sättigung ein und kühlt dann auf -78°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 % OCH_3 , d. h. einer 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 ($\equiv\text{SiCl} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) einiger substituierter Chlorsilane wie SiCl_4 (I), HSiCl_3 (II), CH_3SiCl_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 $\text{Si}(\text{O}^{1/2})_4$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}^{1/2})_3$, $\text{HSi}(\text{O}^{1/2})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}^{1/2})_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{O}^{1/2})$ zu erhalten.

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

Die röntgenographische Strukturanalyse des pulverförmigen Dioxodisiloxans, $(\text{HSiO}_{3/2})_x$, nach der verallgemeinerten Fourier-Methode ergab nach Auswertung der Atomverteilungskurven folgende Strukturordnung: fadenförmige Polysiloxan-Ketten

$-(\text{Si}(\text{H})-\text{O})_x-$ 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 α - und β -Chloräthyl-trichlorsilanen zu Vinyl-trichlorsilan, die am günstigsten bei $400-500^\circ\text{C}$ unter Verwendung von N_2 als Trägergas und Ferrosilicium als HCl-absplattendem Mittel in einem Röhrenofen abläuft, lassen sich acht Teilreaktionen nachweisen:

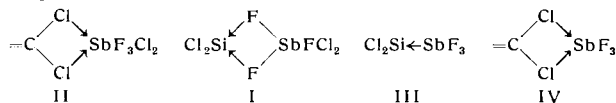
1. Dehydrohalogenierung: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (I) bzw. $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$ (II) $\rightarrow \text{CH}_2\text{CHSiCl}_3$ (III) + HCl.
2. β -Spaltung: I $\rightarrow \text{SiCl}_4$ + C_2H_4 .
3. β -Umlagerung: II $\rightarrow \text{CH}_3^*\text{CHSiCl}_3$ + Cl \rightarrow $^*\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ (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: $x \text{ III} \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SiCl}_3)-]_x$.
8. Reaktion des Si mit HCl aus Reaktion 1: $\text{HCl} + \text{Si} \rightarrow$ u. a. HSiCl_3 , SiCl_4 und H_2 .

Das Verfahren gab bei Chlorpropyl-trichlorsilanen bei 350°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 β -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 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClSiCl}_3$ ergeben, offensichtlich infolge Isomerisierung, Gemische von V und VI. Das rohe Chlorierungsgemisch aus α -, β - und γ -Chlorpropyl-trichlorsilanen aus der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ mit SO_2Cl_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 δ -, γ - und β -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 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$. Allgemein wird HCl um so schwerer abgespalten, je näher die CCl_2 -Gruppe an der $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Gruppe steht. Die Dehydrohalogenierung verläuft mit den angegebenen Katalysatoren wesentlich günstiger als mit 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 SbF_3Cl_2 bilden sich primär lockere Addukte unter Ausbildung koordinativer Bindungen, die im Falle des Si unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des an Sb 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 SbF_2Cl_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. 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 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 SbF_3 allein und von SbF_3BF_3 fluoriert. Allgemein lassen sich $-\text{CCl}_3$ und $=\text{CCl}_2$ -Gruppen nur schlecht durch 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 H_2O 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 H_2O und $\equiv\text{SiOH}$ bei der Härtung von harzartigen Organosiloxan-Polymeren können so verfolgt werden. Aus der Intensität der $\text{Si}-\text{OH}$ -Banden bei 2,71 und 2,77 μ 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: Siliciumhydrazin-Verbindungen (vorgetr. von U. Wannagat).

Über die Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SiNH}\cdot\text{NHSiR}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NHSiR}_2$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_6H_5 hinaus¹⁾ wurden folgende Verbindungen erstmalig hergestellt: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\cdot\text{NNHSi}(\text{CH}_3)_3$, Kp_{40} 73–75 °C; D_4^{19} 0,7708; n_D^{20} 1,3820; $(\text{CH}_3)_2\text{SiNHNNHCH}_3$, Kp 96–97 °C; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\cdot\text{NNHCH}_3$, Kp_{200} 61–63 °C; $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHNN}(\text{CH}_3)_2$, Kp 100 °C, D_4^{19} 0,9659, n_D^{20} 1,4018; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$, das beim Umkristallisieren aus nicht ganz trockenem Äther in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHNHC}_6\text{H}_5$, Fp 156–157 °C, übergeht und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_2$, 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 HSiCl_3 nach Wiberg und Simmler oder des $[\text{SiJ}]_x$ nach Schwarz und Pflugmacher) oder wo oben 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 (1) $[\text{SiX}]_n$ oder bei den Siloxenen.

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

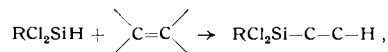
Stille elektrische Entladungen bilden aus CH_3SiCl_3 bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und H_2 im Ozonisator bei 24–25 kV C_2H_2 , HCl und eine Vielzahl von Alkylchlorsilanen, während SiCl_4 unter analogen Bedingungen unangegriffen bleibt. Es setzten sich 60–70 % um, von den Reaktionsprodukten waren 60–70 % kondensierbare Verbindungen, die in einzelne Fraktionen aufgeteilt und zur Konstitutionsaufklärung mit CH_3MgBr (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 Pt/C , Pt/SiO_2 oder 0,1 mol $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ an Fluorolefine wie CH_2CF_2 , CF_2CFCl

oder CF_2CF_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:

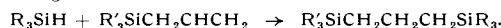


daneben finden Telomerisationen zu $\text{RCl}_2\text{Si}(-\text{C}-\text{C}-)_n\text{H}$ statt.

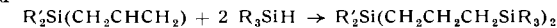
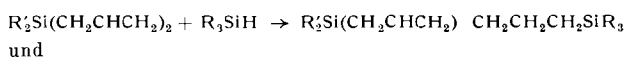
Teilweise bilden sich Isomere, so aus CF_2CFCl und $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiH}$ nebeneinander $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCF}_2\text{CFClH}$ und $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCFClCF}_2\text{H}$; auch konnte die Dimerisierung von CF_2CFCl zu einem 4-gliedrigen Ring beobachtet werden. – Fluorsilyl-Gruppen üben bei der Chlorierung mit Cl_2 oder SO_2Cl_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 α - zu β -Isomeren: 1:0,8; 1:1,2; 1:4,4 und aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ bilden sich 18 % α -, 82 % $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$.

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

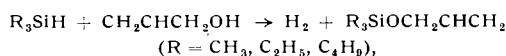


Die Ausbeuten betragen für $\text{R}=\text{Cl}$ und $\text{R}'=\text{CH}_3$ 2 %, C_2H_5 10 %, C_4H_9 13 %, Cl 62 % und $3 \text{ R}'=(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 22 %, für $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}'=\text{CH}_3$ 3 %, C_6H_5 36 %. Analog verlaufen bei 190–200 °C im Autoklaven mit Pt/C als Katalysator die Reaktionen

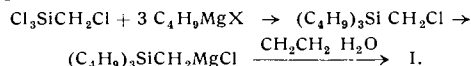


mit $\text{R}=\text{Cl}$, C_2H_5 und C_4H_9 und $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 und C_4H_9 .

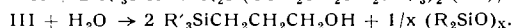
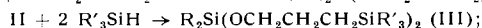
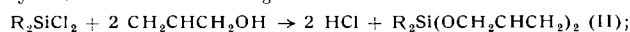
Trialkylsilane reagieren mit Allylalkohol in Gegenwart von Pt/C gemäß



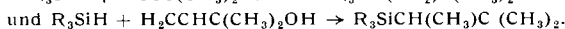
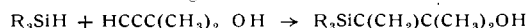
nur im Falle $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ findet daneben Addition zu $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (I) statt. I läßt sich auch nach



synthetisieren. Siliciumorganische Alkohole entstehen nach:



Analog verlaufen Umsetzungen, die von R_3SiCl ausgehen. Dargestellt wurden Alkohole mit $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_9 . Direkt gelangt man zu silicium-organischen Alkoholen nach:



($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 und C_6H_5).

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

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

$\text{HCCC}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CC}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (I) (Kp_{13} 108–110 °C; D_4^{20} 0,8628; n_D^{20} 1,4622). Der entstehende 1,1-Dimethyl-2-triäthylsilylallylalkohol I läßt sich mit KHSO_4 quantitativ zum isopren-artigen 2-Methyl-3-triäthyl-silylbutadien(1,3) dehydratisieren: $\text{I} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (Kp_{14} 91–91,5 °C). Analog wurde aus $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{CCH}$ über $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ das $\text{C}_6\text{H}_9\text{C}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dargestellt. Diese ungesättigten Si-Kohlenwasserstoffe polymerisieren in Gegenwart von Peroxyden bei 130 °C und Druck zu kautschuk-artigen Massen. – Siliciumhydride und Vinylacetylen addieren sich bei Raumtemperatur im Autoklaven in Gegenwart von H_2PtCl_6 zu 1-Silylbutadienen(1,3): $\text{R}_3\text{SiH} + \text{HCCCHCH}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{SiCHCHCHCH}_2$. [VB 85]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 783 [1957].

Eine Festsitzung und Vortragstagung der GDCh fand am 4. Juni 1958 anläßlich der Achemia statt. Den Alfred-Stock-Gedächtnispreis erhielt Prof. Dr. R. Scholder¹⁾, die Adolf-von-Bayer-Denk-münze Dr. P. Schlaek¹⁾, die Carl-Duisberg-Plakette Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland¹⁾ und die Gmelin-Beilstein-Denkmunze Dr. W. Foerst²⁾.

Aus den Plenarvorträgen:

R. SCHOLDER, Karlsruhe: Über Orthosalze und maximale Sauerstoffkoordination³⁾).

Frühere Untersuchungen über Hydroxosalze und die in neuerer Zeit gelungene Darstellung von Oxometallaten hat 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 Me_nXO_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.

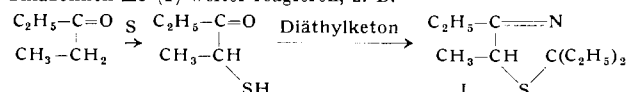
Bisher wurden zumeist Sauerstoffsalze mit dem Anion XO_4^{n-} als besonders stabile Grenzverbindungen betrachtet; lediglich bei den Telluraten und Perjodaten sind Verbindungen mit dem Oxo-Anion XO_6^{n-} schon lange bekannt. Es wurde gefunden, daß Oxo-salze mit der Sauerstoff-Koordination 6 von sehr 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 Methoxyhydroxosalzen 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 „Doppeloxvd“ diskutiert.

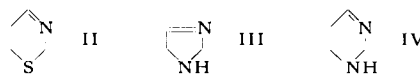
F. ASINGER, Leuna: Die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone³).

Beim gemeinsamen Einwirken von elementarem Schwefel und Ammoniak auf Ketone⁴⁾ entstehen in erster Phase α -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- $\Delta 3$.

Die zweite Stufe der Reaktion ist verallgemeinerungsfähig, d. h. man kann praktisch jedes beliebige α -Oxomercaptan mit einer Oxo-Verbindung und NH_3 zu Thiazolinen- $\Delta 3$ umsetzen. Bei Verwendung von Aldehyden und α -Oxomercaptanen mit primärer oder sekundärer SH-Gruppe entstehen Thiazoline- $\Delta 3$, die außerordentlich leicht zu Thiazolen dehydriert werden können. Die Kondensationsreaktion kann auch auf β -Mercapto-ketone, α - und β -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 hydrolysieren 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 α -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^{3, 5)}.

R. HUISGEN, München: *Neue Beiträge zur nucleophilen aromatischen Substitution*⁶⁾.

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 alkalioorganischen Verbindungen unter HHal -Abspaltung die sog. *A.rine*. 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 Halogen-aromaten liefert nur in Gegenwart überschüssigen sek. Amins gute Ausbeuten an Dialkylamino-Aromaten. Alle p-Halogen-toluole geben mit Lithium-piperidid Toly-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 sec. 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]

1) Vgl. Nachr. Chem. u. Techn. 6, 174 [1958].

²⁾ Ebenda 6, 167 [1958].

³⁾ Erscheint demnächst in erweiterter Fassung in dieser Ztschr.

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

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 239 [1957].

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

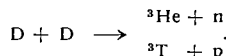
Aus den Vorträgen:

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 °C und +90 °C 1 Mol Alkohol auf 6 Mol Wasser kommen, bei Temperaturen zwischen +3 °C und -5 °C aber 1 Mol Alkohol auf 4 Mol Wasser. Methanol, Äthanol, Butanol (und über +30 °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 °C durch die Mischung 1:4 vollständig und erwärmt dann auf Temperaturen über 6 °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 liefern eine Kondensatorbatterie von 40 µF, 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 Oszillographieren 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 10⁷ 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 4·10⁶ °K ergibt.

Die Anzahl der Neutronen pro Entladung wird noch mit Aktivierungsmessungen an Ag nach Abbremsen der Neutronen in Paraffin zu 10⁷ 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. Stierstadt).

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 begünstigende Zunahmen, z.B. an ⁹⁰Sr (gemessen 10⁻¹⁰ Curie/m²), 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 herkommen, möchte man auf relative Größe und zeitlichen Abstand der Explosionen schließen. Unter der Annahme verschieden starker Explosionen, 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/m² müssen relativ harte γ-Strahlen verwendet werden. Der Szintillationszähler ist bei der geforderten Genauigkeit zu aufwendig (Einfluß der Betriebsspannung) und nicht robust genug für technische Messungen (höhere Temperatur, Mikrophonie). Daher kommt man auf die Ionisationskammer zurück, die aber für γ-Strahlen geeignet gemacht werden muß. Dies erreicht man einmal durch ein Füllgas hoher Ordnungszahl (Frigen, das ³⁵Cl 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 µ) 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 Kamern um den Faktor 8 gesteigert. Zur Lebensdauer wurde angegeben, daß mit 10⁶ r noch kein Verbrauch festgestellt wurde. Für fünf Betriebsjahre sind nur 10⁴ r zu erwarten.

R. BRÜCKNER und H. SCHOLZE, Würzburg: *Über IR-Banden von frisch hergestelltem B₂O₃-Glas* (vorgetr. von R. Brückner).

B₂O₃-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 B₂O₃ der Verwitterungsschicht gebunden ist. Zwischen den IR-Spektren des B₂O₃-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 Kondensatorentladungen (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 µsec Dauer zu erzielen, die die Vorgänge im Innern der sich um den explodierenden Draht ausbildenden Dampf Wolke 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 punktwise 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 sind¹⁾. 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 Bragg'schen 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 Versetzungslinien 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

¹⁾ 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 Eyring'schen 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 µ 30 m/sec. Flammentemperaturen Al/O₂ > 3500 °K (1 atm), 4400 °K (10 atm); Mg/O₂ < 2800 °K. La, Zr, Hf, Th/O₂ ~ 4800 °K. (Ind. Engng. Chem. 50, 663 [1958]). – Gä. (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 Filtrierpapier ausgekleideten Kammern kleinen Rauminhalts. 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]). – Gä. (Rd 252)

Die Bestimmung von γ-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 kolorimetrisch bei 527,5 mµ gemessen. Es sind 1 bis 10 γ 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(BrF₄), wurde von A. Chrétien und P. Bouy durch Umsetzung von Nitrosylfluorid mit BrF₃ bei 20 °C oder aus NO und BrF₃ erhalten. Die oktaedrisch kristallisierende Verbindung, d = 2,85, reagiert heftig mit kaltem Wasser. Mit SiF₄-Dampf entstehen bei 20 °C BrF₃ und (NO)₂(SiF₄). Die zwischen NO(BrF₄) und K(BrF₄) bestehende enge kristallographische Beziehung spricht für die Existenz des (NO)⁺-Kations. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 2493 [1958]). – Ma. (Rd 260)

Die Kristallstruktur des Azurits, Cu₃(OH)₂(CO₃)₂, haben G. Galtow und J. Zemann neu bestimmt. Bei der Überprüfung der Brasseur'schen Struktur¹⁾ fanden sie Fehler in den Sauerstoff- und Kohlenstoff-Lagen. Die neuen Werte: a = 5,00 Å; b = 5,85 Å; c = 10,35 Å; β = 92°20'; Raumgruppe P2₁/c-C₂h; Zellinhalt: Cu₆(OH)₄(CO₃)₄. Die Abstände Cu←O (Carbonat bzw. Hydroxyl) betragen 1,88 bzw. 2,05 Å. 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]). – Gä. (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 Mitarbb., daß Haare von weiblichen Laborangestellten bis zu 4,2·10⁻³ % As enthielten, während der normale Gehalt bei weniger als 10⁻⁴ % 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 Sulfonate der Waschmittel über den Bleikammerprozeß zur Schwefelsäure-Herstellung aus dem Pyrit dorthin gelangt. Nach Rücksprache mit den Herstellern konnte durch Verwendung von Kontaktschwefelsäure der As-Gehalt auf das normale Maß herabgedrückt werden. (Nature [London] 161, 1464 [1958]). – Se. (Rd 247)

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