

Symposium über Gaschromatographie

Amsterdam, vom 19. bis 23. Mai 1958

Bereits am ersten Symposium vor zwei Jahren in London hatten etwa 400 Besucher teilgenommen. Das 2. Symposium über Gaschromatographie, das vom „Institute of Petroleum“ und von der Kgl. Niederländischen Chemischen Vereinigung veranstaltet wurde, konnte rund 500 Teilnehmer buchen. Der große Saal des Tropen-Institutes war bei den über 30 Vorträgen fast immer bis zum letzten Platz gefüllt. Verhandlungssprache war Englisch.

Das Symposium gliederte sich in drei Abschnitte: 1. Theorie der Gaschromatographie, Vorsitz *I. I. van Deemter* und *C. S. G. Phillips*. 2. Technik und Apparate, Vorsitz *A. J. P. Martin* und *V. I. Coates*. 3. Anwendungen, Vorsitz *P. H. Emmett* und *A. I. M. Keulemans*.

Im Mittelpunkt stand zunächst die Diskussion der Gleichung für die theoretische Bodenhöhe (H), die in der Formulierung von *Keulemans* und *Kwantes* lautet:

$$H = A + B/u + C u$$

wobei u die lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gases, A , B und C Konstanten bedeuten, die mit der Streu-Diffusion, der Molekular-Diffusion und dem Massenaustausch an der stationären Phase in Zusammenhang stehen. Die theoretischen Grundlagen dieser Gleichung fußen auf den Arbeiten von *E. Glueckauf* und *van Deemter*.

J. Bohemen und *J. H. Purnell* untersuchten die Abhängigkeit der Konstanten A , B und C in der GLC (Gas-Flüssigkeits-Chromatographie) von der chemischen Beschaffenheit der stationären Phase, der Partikelgröße des Trägers und der Art des Trägergases, wobei verschiedene Kohlenwasserstoffe als Probesubstanzen verwendet wurden. Die Säule ist bei Kieselgel als Träger umso wirksamer, je kleiner die Korngröße der Füllung ist. Als Trägergas sind Stickstoff und Argon gleich wirksam, während man bei Wasserstoff wegen der in diesem Falle höheren Diffusionsgeschwindigkeit etwa die doppelte Bodenhöhe erhält.

Um möglichst gleichmäßige Säulenpackung zu erzielen und um die von den Unregelmäßigkeiten und Poren der hochaktiven Trägermaterialien herrührenden Effekte auszuschließen, führte *A. B. Littlewood* Messungen mit Glasperlen verschiedener Größe aus, die mit Trikresylphosphat überzogen wurden. Auch hier wurde nach der Gleichung von *Keulemans* und *Kwantes* ausgewertet. Meist war der A -Faktor verschwindend klein, doch ergaben sich für verschiedene Substanzen (meist Kohlenwasserstoffe) deutlich verschiedene Werte für B und C , wobei sich auch eine Abhängigkeit von der Größe der eingebrachten Probe und der Strömungsgeschwindigkeit zeigte. Der H -Wert und die daraus abgeleitete Zahl der theoretischen Böden (n) kann also nur für eine bestimmte Substanz und für eine bestimmte Menge bei bestimmter Strömungsgeschwindigkeit und für ein bestimmtes Trägergas angegeben werden. Bei einer Säulenlänge von 2 m lassen sich Bödenzahlen bis zu 4000 erhalten.

Geometrisch besonders einfache Bedingungen und damit eine Vereinfachung der theoretischen Behandlung erhält man, wenn man die Säulen nicht mit Körnern oder Kugeln füllt, sondern Kapillaren verwendet, deren Wände man mit einer stationären Flüssigkeit überzieht. *M. J. E. Golay* berichtete ausführlich über diese neue Methode und behandelte den Einfluß des Querschnittes der Kapillaren. Ein rechteckiger Querschnitt ist einem kreisförmigen vorzuziehen. *G. Dijkstra* und *J. de Goey* gaben praktische Beispiele für das Arbeiten mit Kapillaren und zeigten, daß der relativ geringe Strömungswiderstand sich besonders vorteilhaft auswirkt. Eine Aceton-Cyclohexan-Toluol-Trennung gelingt schon in Sekunden. Eine 1 mm-Kapillare von 15 m Länge, bei Drucken unter einer Atmosphäre betrieben, liefert etwa 150 theoretische Böden. Eine Kupferkapillare von 120 m Länge und 0,3 mm innerem Durchmesser ergab bei höheren Drucken für Toluol 2500 theoretische Böden. Diese erstaunlich hohe Leistungsfähigkeit ist wahrscheinlich noch erheblich zu steigern. *R. P. W. Scott* konnte in seinem Beitrag „Die Konstruktion hochwirksamer Säulen für die Trennung von Kohlenwasserstoffen“ zeigen, daß man mit den konventionellen Säulen sogar 30000 theoretische Böden erreichen kann. Hierbei sind hohe Drücke erforderlich.

Interessante neue Aspekte ergeben sich bei der Chromatographie stark radioaktiver Stoffe (*E. Glueckauf*). Durch die beim radioaktiven Zerfall frei werdende Wärme wird das Adsorbens beim Durchgang des radioaktiven Stoffes erhitzt. Dies bewirkt, daß das hintere Ende der Bande schneller wandert als das vordere, wodurch die Bande zusammengedrückt wird. Es stellt sich schließ-

lich eine Bandenbreite ein, die unabhängig von der Anfangsbreite der Bande und von der Länge der Säule ist. Beim aktiven und inaktiven Krypton stimmt das Ergebnis der Messung mit der Theorie gut überein. Der Effekt ist von Bedeutung bei der Trennung der radioaktiven Spaltprodukte Krypton und Xenon.

Auf der Arbeit von *I. N. Wilson*, *D. de Vaulx* und *E. Glueckauf* fußend, berechneten *S. J. Gregg* und *R. Stock* aus den Durchbruchprofilen von n -Pentan, n -Hexan, Cyclohexan und Benzol die Adsorptionsisothermen dieser Stoffe und fanden ausgezeichnete Übereinstimmung mit den direkt mit einer Sorptionswaage bestimmten Isothermen. Es gelang ihnen, Beispiele für alle fünf Typen der BET-Klassifizierung zu finden. Vorbelegung mit Wasser ändert die Form der Adsorptionsisothermen erheblich. So geht die Adsorptionsisotherme für Cyclohexan an Calciumcarbonat von Typ II in den Typ III über.

Die Diffusionseffekte an den Vorder- und Rückfronten einer durch eine chromatographische Säule wandernden Substanz wurde von *C. H. Bosanquet* theoretisch und experimentell geprüft. Die Druckänderungen durch Adsorption und Desorption verursachen quantitative Verschiedenheiten in der Verbreiterung durch Diffusion, so daß bei linearen Isothermen die Profile asymmetrisch werden.

Daß man andererseits selbst bei der GSC (Gas-Festkörper-Chromatographie) symmetrische Eluierungskurven erhalten kann, wurde von *D. White* und *C. T. Cowan* gezeigt. Die dafür notwendige strukturlose Oberfläche liefert der Montmorillonit. Die Wirksamkeit dieser Säule im Milligrammbereich war von der gleichen Größenordnung wie bei der GLC mit flüssigem Paraffin als stationärer Phase, im Zehntel-Milligrammbereich sogar noch wirksamer. Die theoretische Bodenhöhe betrug nur 0,5 mm und war auch bei Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit über einen gewissen Bereich konstant, woraus auf eine sehr schnelle Einstellung des Gleichgewichtes geschlossen werden konnte.

Eine Fülle von experimentellem Material über die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten in der GLC brachten *A. Kwantes* und *G. W. A. Rijnders*. Die Gaschromatographie läßt sich im Allgemeinen nur auf das System: flüchtiger gelöster Stoff und nichtflüchtiges Lösungsmittel anwenden. Man kann die entsprechenden Daten jedoch auch dann gewinnen, wenn die stationäre Phase erheblichen Dampfdruck besitzt. Es ist nur notwendig, von vornherein ein mit dem Dampf der stationären Flüssigkeit gesättigtes Trägergas zu verwenden. Bei der Untersuchung unpolarer Lösungsmittel darf auch der Träger keine polaren Eigenschaften besitzen, da diese die Retentionszeiten erheblich beeinflussen können. Man erhält dann eine Abhängigkeit der Retentionsvolumina von der Probenmenge.

Im zweiten Teil des Symposiums wurde zunächst sehr ausführlich über die Verbesserung der Anzeigegeräte berichtet. Besonders Aufmerksamkeit verdient ein neuer Flammendetektor von *J. G. McWilliam* und *R. A. Dewar*, bei dem die Ionisation organischer Moleküle in einer Flamme als Anzeige für den Durchbruch verwendet wird. Man mißt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch die durchbrechende Komponente in einer Flamme, die durch Verbrennung eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches in Luft unterhalten wird. Es konnte damit z. B. für Diäthyläther eine Empfindlichkeit von 10^9 mV-ml/mg bei einer Schwankung der Nulllinie von 0,1 mV erreicht werden.

Über eine andere Art von Flammendektoren berichtete *D. W. Grant*. Bei diesem „Emissionsdetektor“ mischt man Leuchtgas mit dem aus der Säule austretenden Gasstrom und verbrennt die Mischung an einer Düse aus rostfreiem Stahl. Durch eine Photozelle wird die Lichtemission der Flamme gemessen. Die Genauigkeit dieses Detektors ist ungefähr gleich der der Wärmeleitfähigkeitszelle. Er eignet sich besonders bei hoher Temperatur, z. B. für die Analyse von Mischungen hochsiedender Komponenten (bis zu 300 °C).

Der *Scottsche* Wasserstoff-Flammendetektor, der von *Wirth* für die Benützung von Stickstoff als Trägergas modifiziert worden ist, wurde von *G. R. Primavesi*, *G. F. Oldham* und *R. J. Thompson* weiter verbessert.

Eine sehr einfache Wärmeleitfähigkeitszelle, die auf der Verbrennungsmethode beruht, hat *W. Stuve* mit Hilfe einer kleinen Wolfram-Glühlampe konstruiert, die nach Entfernung ihrer Glashülle in eine Meßzelle von sehr kleinem Volumen (0,5 ccm) eingebaut wurde. Die zu registrierenden Kohlenstoff-Verbindungen wurden vor dem Eintritt in die Zelle zu CO_2 verbrannt. Dieses Katharometer hat die folgenden Vorteile: Unempfindlichkeit ge-

gen Schwankungen der Temperatur und der Trägergasgeschwindigkeit, einfache Konstruktion und Bedienung, niedriger Preis und dabei doch genügend hohe Empfindlichkeit. Die Menge von 1γ in 1 ccm Stickstoff war noch nachweisbar. Kaiser konnte mit Blättchen an Stelle von Drähten ein Katharometer konstruieren, das Substanzmengen von 10^{-8} g noch nachzuweisen gestattet. Eine ähnlich hohe Empfindlichkeitsgrenze ($5 \cdot 10^{-9}$ g) erreichten auch E. Cremer und R. Haupt bei Benützung von Thermistoren. Nach Meinung von R. P. W. Scott dürfte die höchste Empfindlichkeit mit dem Argon-Detektor von James und Lovelock und mit dem Gas-Entladungsdetektor nach J. Harley und V. Pretorius zu erreichen sein.

Das Hauptproblem bei allen Wärmeleitfähigkeitsmessungen ist, sobald hohe Genauigkeit verlangt wird, das Konstanthalten der Grundlinie. L. Guild, S. Bingham und F. Aul fanden durch sorgfältige Untersuchungen folgende hauptsächlichste Fehlerquellen: Änderung des Austrittsdruckes und der Strömungsgeschwindigkeit, Verunreinigungen im austretenden Gasstrom, z. B. durch mitgeführte stationäre Phase. Bei Änderung der Säulentemperatur können diese Effekte besonders stark auftreten. Man sollte sich vor jedem Versuch davon überzeugen, daß die Stabilität der stationären Phase bei den angewendeten Temperaturen gewährleistet ist.

Um gut reproduzierbare chromatographische Analysen zu erhalten, müssen bisher wenig beachtete Effekte berücksichtigt werden, z. B. daß das zur Kalibrierung benützte Gas nicht ideal ist, die Änderung der Viskosität des Gasstromes beim Durchbruch der Komponente und der sog. „Brandungseffekt“, der am Säulenende durch die Desorption der Komponente auftritt (F. van de Craats). Doch sind diese Störungen umso kleiner, je kleiner die Probe ist, und sind, wenn die Konzentration der Komponente im Trägergas 10 % nicht übersteigt, zu vernachlässigen.

Mit dem Einfluß der Trägersubstanz befaßten sich D. H. Desty, F. M. Godfrey und C. L. A. Harbourn. Sie haben das chromatographische Verhalten von Celite 545 und Schamotteziegel C 22 bei verschiedener Korngröße, Gasgeschwindigkeit und Packungsdichte untersucht. Eng ausgesiebte Fraktionen beider Materialien waren meist gleich wirksam.

Zuweilen verläßt man vorteilhaft das konventionelle isotherme Verfahren und läßt die Temperatur während des Trennvorganges (reproduzierbar und linear) ansteigen oder verwendet zwei verschieden temperierte Säulen. Da in einer heißen Säule die leichter flüchtigen Komponenten oft nur ungenügend getrennt werden, chromatographiert man sie in einer nachgeschalteten kalten Säule nochmals. G. F. Harrison, P. Knight, R. P. Kelley und M. T. Heath gelangen so Trennungen von 16 halogenierten Kohlenwasserstoffen C_2-C_4 .

In der dritten Sektion wurden u. a. eine Menge thermodynamischer Daten über Kohlenwasserstoffe gebracht (D. Ambrose und J. H. Purnell) sowie reichhaltiges Versuchsmaterial über andere, bisher noch nicht chromatographisch behandelte Substanzgruppen. Es wurde die Methode auf Phenole (J. Janak und R. Komers) oder ätherische Öle (R. Liberti und G. P. Carloni) sowie auch auf Interhalogen- und Metallhalogen-Verbindungen, wie Chlortrifluorid, Brompentafluorid und Uranhexafluorid (J. F. Ellis und G. Iveson) angewendet. Mit hochtemperierten Säulen (bis $300^\circ C$) gelang die Trennung von Methylestern und Fettsäuren bis zu C_{35} sowie von paraffinischen Kohlenwasserstoffen (Wachse und Schmieröle) bis zu C_{40} . Identifiziert wurde hier mit dem Massenspektrometer (E. R. Adlard und B. T. Whitham).

Von größter technischer Bedeutung ist der Beitrag von L. Bo-vijn, J. Pirotte und A. Berger über die Bestimmung von Wasserstoff-Spuren in Wasser ($1 \mu g/kg$). Die Analysen wurden an Kohle und an Molekularsieben durchgeführt. Sie erlauben eine dauernde Betriebskontrolle über die in Hochdruckkesseln auftretende Korrosion. Zur Verhütung von Korrosionsschäden und Materialverlusten dürfte in Zukunft diese Prüfungsmethode weiteste Anwendung finden.

Wegen des schnelleren Arbeitens ist zuweilen die GLC der Papierchromatographie überlegen. E. Bayer trennte Methylester von Aminosäuren mit Silicon-Fett als stationäre Phase. Auch Verbindungen, die sich in der Papierchromatographie nur schlecht trennen lassen, konnten gaschromatographisch leicht identifiziert werden (Norvalin/Valin bzw. Norleucin/Leucin). Durch Hinzufügen von Lithium-, Natrium-, Kalium-, Kupfer-, Nickel- und Eisen-capronat zur stationären Phase konnte die Neigung zur Bildung von Metallkomplexen geprüft werden.

Da die Mengen, die man mit einer normalen Säule trennen kann, in der Größenordnung von 1 g liegen, ist es für präparative Zwecke notwendig, den Prozeß vielfach zu wiederholen und die reinen Komponenten zu sammeln. Sehr sinnreiche automatische Vorrichtungen hierfür wurden von A. P. Atkinson und G. A. P. Tvey sowie von J. Hooimeijer, A. Kwantes und F. van de Craats angegeben.

Während des Symposiums tagte auch eine Kommission für Nomenklaturfragen, deren Aufgabe es war, eine international einheitliche Nomenklatur in der Gaschromatographie zu schaffen. Einige Verbesserungen an den auf der Londoner Tagung gegebenen Definitionen (vgl. den Bericht von D. H. Desty und C. L. A. Harbourn, Butterworths, London 1957, S. 1) wurden vorgeschlagen. Die Trennleistung einer Säule in Bezug auf zwei Probestoffen soll vorläufig durch das Verhältnis des Abstandes der Maxima dividiert durch das Mittel aus der Breite der Banden an der Basislinie charakterisiert werden. [VB 96]

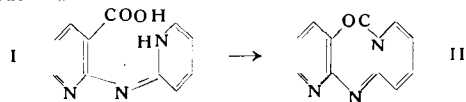
VIII. National Congress der Società Chimica Italiana und der Society of Chemical Industry

Turin, 27. Mai bis 2. Juni 1958

Aus den Vorträgen:

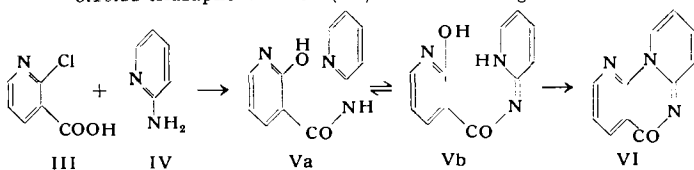
S. CARBONI und M. PARDI, Pisa: Darstellung des 6(H)-6-Oxo-5.10.11-triazaphenanthrens.

Bei der Einwirkung von 2-Chlor-nikotinsäure (III) auf 2-Aminopyridin (IV) erhält man, wenn man gemäß Ullmann in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer arbeitet, 2-(2-Pyridylamino)-nikotinsäure (I) und 3,3'-Dicarboxy-2,2'-dipyridyl-äther, wobei ersteres leicht zu 10(H)-10-Oxo-5.6.11-triazaanthracen(II) cyclisiert werden kann:

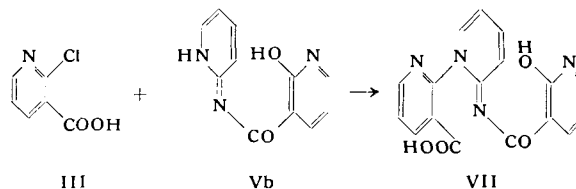


Dagegen entstehen beim Arbeiten ohne Katalysator zwei Reaktionsprodukte, deren Konstitution geklärt werden konnte.

Das eine, ein Isomeres von I, besitzt basische Natur (V) und liefert bei Kondensation mit $POCl_3$ und PCl_5 ein Reaktionsprodukt, das isomer ist mit II und das sich als das 6(H)-6-Oxo-5.10.11-triazaphenanthren (VI) erwies. Bildungsweise:



Das andere besitzt saure Natur und stellt ein Folgeprodukt der Kondensation des oben erwähnten Amids in der tautomeren Form (Vb) mit einer zweiten Molekel III dar (VII):



Es liefert mit $POCl_3$ und PCl_5 ebenfalls 6(H)-6-Oxo-5.10.11-triazaphenanthren sowie 2-Oxy-nikotinsäure.

I. W. BASSI, G. NATTA und P. CORRADINI, Mailand: Röntgenographische Charakterisierung von einigen neuen isotaktischen Polymeren.

Durch Röntgenanalyse und mittels Elektronenbeugungsaufnahmen wurden einige neue Polymere des Vinyl-aryl-Typs und silicium-haltiger Derivate von Olefinen untersucht. Die hier diskutierten Daten betreffen die Identitätsperioden dieser Polymeren längs der Kettenachse und folglich die von den Polymerketten im kristallinen Zustand tatsächlich angenommene Form. Die

neuen kristallinen Polymeren, die alle isotaktische Struktur haben, besitzen folgende Identitätsperioden längs der Kettenachse:

Poly-o-fluor-styrol	= 6,63 Å
Poly-allyl-trimethylsilan	= 6,50 Å
Poly-allyl-silan	= 6,45 Å
Poly-5-trimethylsilyl-penten-1	= 6,55 Å
Poly-p-fluor-styrol	= 8,30 Å
Poly-o-methyl-styrol	= 8,10 Å
Poly-o-methyl-p-fluor-styrol	= 8,05 Å
Poly- α -vinyl-naphthalin	= 8,20 Å

Die Polymeren mit Identitätsperioden von etwa 6,5 Å haben ternäre Wendelstruktur, völlig analog jener des bekannten isotaktischen Polypropylens. Die Polymeren mit Identitätsperioden von etwa 8,2 Å haben hingegen eine quaternäre Wendelstruktur. Dieser Strukturtyp war bisher noch bei keinem kristallinen Polymeren beschrieben worden. Während der ternären Wendel Bindungs-Sequenzen in trans-gauche-Konfigurationen mit $\alpha = 180^\circ$, $\alpha' = 60^\circ$ entsprechen, haben wir in der quaternären Wendel trans-gauche-Bindungen mit $\alpha = 180^\circ$, $\alpha' = 90^\circ$. Der größere Öffnungswinkel der gauche-Bindungen bei der quaternären Wendel, die der stabilen Form einer offenen Kette entspricht, ist durch die Raumpackung der starren Seitengruppen sowohl innerhalb der Kette als auch zwischen verschiedenen Ketten bedingt.

P. CORRADINI, Mailand: *Orientierungs-Phänomene im isotaktischen Polypropylen.*

Die Orientierung der Kristalle in den Sphärolyten des isotaktischen Polypropylens wurde röntgenographisch untersucht. Dieses Polymere ist in der Lage, Sphärolyte von etwa 0,1 mm Radius zu bilden. Von den strahlenförmig vom Zentrum des Sphärolyten ausgehenden Fibrillen wurde, mittels eines dünnen Bündels von Röntgenstrahlen, ein enger Bereich ausgeschnitten, in dem die Fibrillen annähernd isoorientiert sind. Längs der radialen Wachstumsrichtung der Sphärolyte wurde die Achse a gefunden, die die kürzeste Translation äquatorial zur Kettenachse darstellt. Hieraus ergibt sich, daß die radialen Fibrillen aus Aggregaten von Kristallen bestehen, die so orientiert sind, daß ihre a-Achsen alle in der gleichen Richtung liegen. Diese radialen Fibrillen finden sich in ungestreckten, im Spritzguß hergestellten Fasern, die in der Spritzrichtung orientiert sind. Erst beim Strecken wird die Kettenachse c parallel zur Faserachse ausgerichtet. Analoge Orientierungsphänomene sind von Keller für Nylon gefunden worden, sie scheinen daher für polymere Verbindungen allgemeingültigen Charakter zu haben. Die Achse, die sich längs der radialen Fibrillen orientiert und die daher wahrscheinlich mit der Vorzugsrichtung im Kristallwachstum übereinstimmt, ist bei den bisher untersuchten Polymeren im Falle der Kohlenwasserstoff-Polymeren (Polyäthylen, Polypropylen), die kürzeste, und, im Falle des Nylon diejenige, längs der sich die Wasserstoff-Brücken bilden.

P. CORRADINI, G. NATTA und I. W. BASSI, Mailand: *Kristallstruktur des isotaktischen Poly-o-fluor-styrols.*

Nach Röntgenspektren von Fasern des isotaktischen Poly-o-fluor-styrols kristallisiert es in der Raumgruppe R 3c; für die Konstanten der Elementarzelle wurde gefunden: $a = b = 22,1$ Å und $c = 6,65$ Å. Die Kette besitzt ternäre Wendelsymmetrie und im Gitter sind um jede Kette mit Rechtsdrehung drei Ketten mit Linksdrehung angeordnet und umgekehrt. Der Fluorbenzol-Kern ist im Raumgitter derartig angeordnet, daß sich seine Atome in maximaler Entfernung von denen der Hauptkette befinden.

Es wurde außerdem eine Fourier-Projektion des Inhalts der Elementarzelle auf die a-b-Ebene vorgenommen. Es ist interessant zu beobachten, daß die Raumgruppe polar ist, und folglich besitzen die C-Benzol-Bindungen aller Ketten eines Kristalls die gleiche Neigung bezüglich der c-Achse. Die statistische Austauschbarkeit von Molekeln, die isomorph, aber verschiedenartig polar orientiert sind, eine Kombination, die beim isotaktischen Polypropylen möglich ist, kann beim Poly-o-fluor-styrol wegen sterischer Hinderung nicht eintreten.

A. BURDESE, Turin: *Sauerstoff-Partialdruck und Stabilitätsbereich der nicht stöchiometrischen Oxyde des Urans, wie UO_2 und U_4O_9 .*

Die Reduktionsgleichgewichte der Uranoxyde, vom U_3O_8 ausgehend, wurden zwischen 400 und 900 °C untersucht, wobei in kontrollierten $CO-CO_2$ - (700–900 °C) und H_2-H_2O - (400 bis 600 °C) Atmosphären gearbeitet wurde. Die Methodik gestattete

es, die Sauerstoff-Partialdrucke der Festkörper zu bestimmen und die Parameter der Monophasen-Gebiete zu kontrollieren. Im Verlauf der Reduktion erschienen lediglich drei Phasen des Typs U_3O_8 , U_4O_9 und UO_2 . Der Verlauf der Isotherme erlaubt es glatt, eine Zone ohne Variation zu unterscheiden, die der Koexistenz der beiden festen kubischen Lösungen α (Typ UO_2) und β (Typ U_4O_9) entsprechen. Das Gebiet der α -Form erweitert sich mit der Zunahme der Temperatur. Bis zu 400 °C entspricht das Oxyd der theoretischen Zusammensetzung $UO_{2,00}$, während bei Temperatursteigerung folgende Werte ermittelt wurden (in Klammer die Sauerstoff-Drucke in $-\log p_{O_2}$): 500 °C: $UO_{2,05}$ (26,2); 600 °C: $UO_{2,10}$ (22,0); 700 °C: $UO_{2,17}$ (18,4); 800 °C: $UO_{2,185}$ (15,3); 900 °C: $UO_{2,195}$ (12,5). Entsprechend der Theorie, ist die Variation des Sauerstoff-Partialdrucks bei Gleichheit der Zusammensetzung der Festkörper eine lineare Funktion von $1/T$ (logarithmische Skala).

V. CARASSITI, Bologna: *Optische Isomerie und asymmetrische Agentien: Über die Diffusion der Enantiomeren der Arabinose in molekular-asymmetrischen Lösungen.*

Untersucht wurde die Trennung von Racematen durch freie Diffusion in Lösungen asymmetrischer Verbindungen, insbes. die der D(-) und L(+)-Arabinose in Lösungen von Rohrzucker bei verschiedenen Konzentrationen ohne Gegenwart einer festen Phase. Die beiden Enantiomeren zeigen verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten, die größere besitzt das Isomere, das ebenso wie der Rohrzucker zur „Rechts-Serie“ gehört. Die Diffusionskonstanten sind Mittelwerte aus zahlreichen Messungen und wurden aus der Kurve des Gradienten des Brechungsindex bestimmt. Hier wirkt Symmetrie zwischen zwei nicht-ionischen Verbindungen, so daß es möglich ist, Racemate auch außerhalb des Schemas der Diastereomeren zu trennen. Der Einfluß der Symmetrie erstreckt sich offensichtlich auf alle Formen, die in der Lage sind, Enantiomere zu bilden.

Konzentrationen der wäßrigen Rohrzuckerlösungen (in g-Mol/l): 0,000 (Wasser); 0,438; 0,467; 0,526; 0,584. Die Konzentration an Arabinose wurde konstant gehalten (0,111 M). Die Messungen wurden in der Tiselius-Apparatur bei +1 °C vorgenommen.

V. CARASSITI, Bologna: *Optische Isomerie und asymmetrische Agentien: Diffusion von optischen Antipoden in Lösungen, die durch die Anwesenheit eines der beiden asymmetrisch sind.*

In einer Lösung von optischen Antipoden, die durch den Überschuß des einen optisch aktiv ist, sollten deren Diffusionsgeschwindigkeiten verschieden sein.

Diese Möglichkeit wurde im Falle der D(-) und L(+)-Arabinose in wäßrigen Lösungen von D(-)-Arabinose und im Falle der D(+)- und L(-)-Weinsäure in wäßrigen Lösungen von D(+)-Weinsäure untersucht.

Die aus den Kurven des Gradienten des Brechungsindex ermittelten Koeffizienten zeigen größere Diffusionsgeschwindigkeit des Antipoden, dessen wäßrige Lösung gleichzeitig das Lösungsmittel darstellt, d. h. die D(-)-Arabinose und die D(+)-Weinsäure. In rein wäßriger Lösung sind die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Antipoden erwartungsgemäß gleich.

G. B. BONINO und P. CHIORBOLI, Bologna: *Raman-Spektrum des Kaliumrutheniumcyanids im kristallinen Zustand und in wäßriger Lösung.*

Die oktaedrische Molekel des Kaliumrutheniumcyanids müßte, analog dem Kaliumeisen(II)-cyanid, zwei ramanaktive Valenzschwingungen $C \equiv N$, eine vom Typ Ag (polarisiert) und eine doppelt degenerierte vom Typ Eg (depolarisiert) aufweisen, was experimentell bestätigt werden konnte. Der monokline Kristall des $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ gehört zur Raumgruppe C_{2h}^6 . Infolgedessen wird die Oktaeder-Symmetrie der isolierten Molekel des Komplexes vom kristallinen Feld, das eine niedrigere Symmetrie besitzt, empfindlich gestört, so daß voraussichtlich zumindestens die Degenerierung der Eg-Schwingung fortbleibt. Die entsprechende Ramanlinie wird sich jedoch verdoppeln. Mindestens vier Ramanlinien der Oszillation der $C \equiv N$ -Bindung sind zu erwarten, wovon drei vom isolierten oktaedrischen Molekül herrühren, während die vierte von der dreifach degenerierten Schwingung des Moleküls des Komplexes stammt. Diese Aussage ließ sich beim Kaliumeisen(II)-cyanid infolge seiner gelben Farbe nicht gut bestätigen. Das farblose $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ erlaubt die Verwendung monochromatischen Lichts (4358 Å) mit gutem Auflösungsvermögen. Dabei wurden glatt die drei vorsehbaren Raman-Linien, bei 2062, 2072 und 2106 cm^{-1} ermittelt, während die vierte Ag-Schwingung zu schwach ist, um im Spektrum zu erscheinen.

599

durch Chlorierung in (1)-1-Chlor-2-methyl-butan überführt wurde. Während der drei Stufen des Synthesewegs trat nur 12% Racemisierung ein. Zur Kontrolle wurde das Endprodukt mit Sauerstoff zum Alkoholat oxydiert und nach der Hydrolyse das gewonnene 2-Methyl-butan-1-ol auf seine verbliebene Aktivität untersucht.

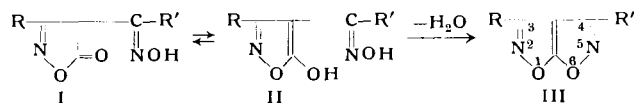
Das Ätherat des Tri-(1)-2-methyl-butyl-aluminiums ist sehr stabil gegen Racemisierung. Es erleidet keinen Aktivitätsverlust bei Temperaturen zwischen 0 und 100 °C, auch nicht in Gegenwart von Racemisationskatalysatoren wie TiCl_4 und Raney-Nickel. Rasch nimmt die optische Aktivität dagegen bei 80 °C in Aluminiumtriisobutyl-Lösung in Gegenwart von Raney-Nickel ab.

A. QUILICO, G. GAUDIANO und L. MERLINI, Mailand: *Synthese von Isoxazol-isoxazolen*.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Oxime der 4-Acyl-5-isoxazolone (I) werden zum erstenmal Isoxazol-5.4-d-isoxazole (III), Substanzen, die zwei kondensierte Isoxazol-Ringe enthalten, synthetisiert. Es wurden hergestellt: Das 3.4-Diphenyl-Derivat, das 3-Phenyl-4-methyl-Derivat und das 3-Phenyl-4-o-chlorphenyl-Derivat, feste kristalline Produkte mit mittlerem Schmelzpunkt und neutralem Charakter.

Die katalytische Hydrierung öffnet leicht die beiden Ringe des Isoxazol-isoxazol-Systems an der N-O-Bindung, wobei die Dimino-Derivate der entsprechenden Diacyl-acetsäuren entstehen. Die Einwirkung heißer Säuren führt über eine komplexe Reaktion, deren Mechanismus noch nicht geklärt worden ist, zu 4-Acyl-1-iminoisoxazolon. Mit Alkali tritt in der Wärme völlige Zersetzung ein.

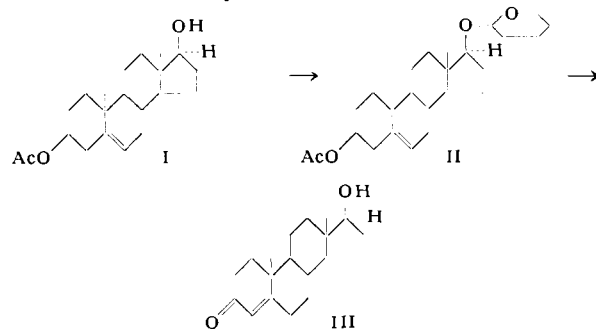
Außerdem wurde eine neue Synthese der Oxime der 4-Acyl-5-imino-isoxazolone aus den Hydroxamchloriden (Chloroxime) und den Natrium-salzen der 5-Isioxazolone beschrieben.



P. De RUGGIERI und G. A. De FERRARI, Mailand: *Eine Methode zum Schutz der 17-ständigen Hydroxyl-Gruppe in Sterinen: Synthese des Testosterons, Dihydrotestosterons, 17 α -Hydroxyprogesterons und deren Ester*.

Die Verätherung der 17-ständigen Hydroxyl-Gruppe der Sterine mittels 2.3-Dihydropyran unter Bildung der äußerst alkalisch stabilen 17-Tetrahydropyranyläther hat sich als ausgezeichnetes Verfahren zum Schutz der 17-OH-Gruppe bei zahlreichen Synthesen erwiesen. Mit Hilfe dieser Methode wurde das 3 β -Acetoxy-androst-5-en-17 β -ol (I) durch Reaktion mit 2.3-Dihydropyran in Gegenwart katalytischer Mengen POCl_3 in 3 β -Acetoxy-17 β -(2'-tetrahydropyranyloxy)-androst-5 (II) überführt. Durch alkalische Verseifung der Acetyl-Gruppe in 3-Stellung und anschließende Oppenauer-Oxydation wurde der 17-Tetrahydropyranyl-äther des Testosterons und hieraus durch mineralische Verseifung das Testosteron (III), oder durch Verseifung mit aliphatischen Säuren dessen 17-Acyl-Ester gewonnen.

Durch Hydrierung von II mit H_2/Pd zu 3 β -Acetoxy-17 β -(2'-tetrahydropyranyloxy)-androst-5 und, über die anschließende alkalische Verseifung und Oxydation mittels des CrO_3 -Pyridin-Komplexes zum 17-Tetrahydropyranyl-äther des Dihydrotestosterons, gelangte man durch saure Hydrolyse zum Dihydrotestosteron bzw. dessen 17-Acyl-Ester.



Entsprechend gelang es, vom 3 β -Acetoxy-pregn-5-en-17 α -ol-20-on ausgehend, durch Reaktion mit 2.3-Dihydropyran, alkalische Verseifung, Oppenauer-Reaktion und saure Hydrolyse, das 17 α -Oxyprogesteron bzw. dessen 17 α -Acyl-Ester zu gewinnen. Der Schutz durch die Tetrahydropyranoxy-Gruppe vermeidet dabei auch die sonst bei der Oppenauer-Reaktion hier eintretende Ringerweiterung des Ringes D.

Die hohen Ausbeuten (70–75%) machen diese elegante Methode auch vom industriellen Gesichtspunkt aus anziehend.

A. S. ASH und W. R. WRAGG, Dagenham, Essex: *Synthese von α -Alkyl-Derivaten des 5-Oxy-tryptamins: 5-Oxy-3-(2-amino-propyl)- und 5-Oxy-3-(2-amino-butyl)-indol*.

Wegen der möglichen physiologischen Bedeutung des 5-Oxy-tryptamins wurden die pharmakologischen Eigenschaften seiner Derivate untersucht. So könnten Alkyl-Gruppen in α -Stellung der Seitenkette möglicherweise den Angriff seitens der Aminoxydase von dieser empfindlichen Stelle aus inhibieren. Solche Derivate wurden vom 5-Benzoxyl-3-formyl-indol ausgehend durch Behandeln mit Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid dargestellt. Durch Kondensation mit einem kurzkettigen 1-Nitroalkan und Benzylamin als Katalysator wurde das 5-Benzoxyl-3-(2'-nitro-alkyl)-indol erhalten, das durch Lithiumaluminiumhydrid zum 5-Benzoxyl- α -alkyl-tryptamin reduziert wurde. Durch Hydrierung mit Palladium wurde zum 5-Oxy- α -alkyl-tryptamin reduziert. Andere Synthesewege über das 5-Benzoxyl-gramin oder durch Kondensation des 5-Benzoxyl-3-formyl-indol mit Nitromethan lieferten weniger gute Resultate.

D. COPPINI, C. A. BENASSI und M. MONTORSI, Padua und Modena: *Quantitative Bestimmung von Stoffwechselprodukten des Tryptophans in biologischen Flüssigkeiten*.

Es gelang die quantitative Bestimmung von acht Produkten der Bio-Umwandlung des Tryptophans mit Hilfe der zweidimensionalen Papierelektrophorese: Kynurenin, N α -Acetyl-kynurenin, 3-Oxy-kynurenin, Kynurensäure, Xanthurensäure, 8-Methyläther der Xanthurensäure, Anthranilsäure und 3-Oxy-anthranilsäure. Die biologische Flüssigkeit wurde entweder direkt auf das Papier aufgetragen oder, wie im Falle des Blutes, nach Deproteinisierung mit Alkohol-Aceton. Für die Chromatographie wurde in der ersten Stufe ein Gemisch Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5) und in der zweiten Stufe destilliertes Wasser verwendet. Die mit der Quarzlampe sichtbar gemachten Flecken sind durch ihre R_f - und Fluoreszenz-Werte glatt unterscheidbar, mit Ausnahme einer teilweisen Überschneidung der Xanthurensäure und ihres Äthers. Zur quantitativen Bestimmung wurden die Flecken des 3-Oxy-kynurenins, der 3-Oxy-anthranilsäure und der Xanthurensäure mit Wasser eluiert und der Diazo-Reaktion unterworfen, worauf kolorimetrisch bei 460 m μ bestimmt wurde. Kynurenin und Anthranilsäure wurden mit essigsaurer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd eluiert und bei 450 m μ bestimmt. N α -Acetyl-kynurenin und Kynurensäure wurden mit Äthanol eluiert und bei 227 bzw. 243 m μ bestimmt. Für den Methyläther der Xanthurensäure wurde ein neues Chromatogramm mit Äthanol eluiert und bei 237 m μ bestimmt. Die Empfindlichkeit der Methode übersteigt die γ -Menge.

A. ROSSI-FANELLI, E. ANTONINI und A. CAPUTO, Rom: *Protoporphyrin-Globin und rekonstituiertes Proto-Hämoglobin. Herstellung und Eigenschaften*.

Das menschliche Hämoglobin wurde reversibel gespalten. Das vom Häm getrennte Apo-Hämoglobin weist Eigenschaften auf, die völlig von denen des Hämoglobins abweichen, während das Proto-Hämoglobin identisch ist mit dem natürlichen Hämoglobin. Dieses gilt für viele physikalische, physikalisch-chemische und funktionelle Eigenschaften, wie das spektrophotometrische Verhalten, die Hitze-Denaturierung, den isoelektrischen Punkt, die elektrophoretische Beweglichkeit, die Diffusions- und Sedimentationskonstanten, das Molekulargewicht, die Sauerstoff-Aufnahmefähigkeit und das Sauerstoff-Gleichgewicht. Aus Hämoglobin wurde natives Globin gewonnen, dessen Verbindung mit dem Protoporphyrin zum ersten Male gewonnen wurde. Die Geschwindigkeit und die Fähigkeit des Apo-Hämoglobins, sich mit dem Protoporphyrin zu verbinden sowie die Eigenschaften des dabei hergestellten Protoporphyrin-Globins wurden eingehend untersucht. Es zeigte sich dabei, daß diese Verbindung alle molekularen Eigenschaften des Hämoglobins, mit Ausnahme der reversiblen Sauerstoff-Aufnahmefähigkeit, aufweist. Somit sind für die molekulare Struktur des Hämoglobins die Bindungen zwischen Protein und Porphyrin wesentlich, während die des Proteins mit dem Eisen (die ja im Falle des Protoporphyrins, das keine Eisensatome enthält, fehlen) weniger wichtig sind und lediglich für die Sauerstoff-Aufnahme als solche in Funktion treten.

M. FARINA und M. RAGAZZINI, Mailand: *Polymerisation des Äthylens mit löslichen Katalysatoren*.

Die Polymerisation des Äthylens unter Verwendung von kohlwasserstofflöslichen Katalysatoren, hergestellt aus Titanalkoholaten und Aluminiumtrialkylen, wurde untersucht. Aus Arbeiten von Ziegler war bekannt, daß derartige Katalysator-Systeme

vorwiegend zur Dimerisierung des Äthylens zu Butylen führen. Die Löslichkeit der genannten Katalysatoren und ihre ionische Konstitution wurde mit elektrischen Leitfähigkeitsmessungen in Benzol nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf des Äthylens in Gegenwart dieser Katalysatoren wird vom Molverhältnis Al/Ti und von den Herstellungsbedingungen des Katalysators entscheidend beeinflusst. Bei niedrigen Molverhältnissen (<10) findet fast ausschließlich Dimerisierung statt, während bei höheren Molverhältnissen die Polymerisation zu hochgradig linearem Polyäthylen vorherrscht. Es ist wichtig, den Katalysator vorher in Stickstoff-Atmosphäre herzustellen; er bewirkt zu Anfang vorwiegend Dimerisierung, neben geringer Polymerisation. Doch schon nach kurzer Zeit hört die Dimerisierung auf, während die Polymerisation noch lange Zeit mit erheblicher Geschwindigkeit weiterläuft. Besonders günstig erscheint dabei ein Al/Ti-Molverhältnis von etwa 25. Wird der Katalysator hingegen in Gegenwart von Äthylen hergestellt, so findet, unabhängig vom angewandten Al/Ti-Verhältnis, fast ausschließlich Dimerisierung statt, wobei die niedrigen Molverhältnisse die Reaktionsgeschwindigkeit fördern. Das erhaltene Buten besteht zu 93–98 % aus der α -Form. Das Polyäthylen ist hochgradig kristallin und schmilzt bei 136 °C.

G. MAZZANTI, G. NATTA, P. LONGI und F. BERNARDINI, Mailand: *Isotaktische Polymere von silicium-haltigen Vinyl-Monomeren.*

Die Polymerisation von Allyl-Verbindungen mit einem Silicium-Atom in der Seitengruppe führte zu linearen, kopf-schwanz-verknüpften, kristallinen Polymeren isotaktischer Struktur. Besonders gute Resultate wurden mit folgenden Allyl-Monomeren erzielt: Allyl-silan ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$), Trimethyl-allyl-silan ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) und 5-Trimethyl-silyl-penten-1 ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), während die Vinyl-Monomeren, bei denen das Silicium unmittelbar an die Doppelbindung gebunden ist (z. B. Trimethyl-vinyl-silan), sich nur schlecht polymerisieren lassen.

Polymerisiert wurde unter Verwendung von Katalysator-Systemen, hergestellt aus $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wobei es vom Monomeren abhängt, welcher der beiden Typen für die jeweilige Polymerisation geeigneter ist. Durch Heißfraktionierung

mit Lösungsmitteln wurden Fraktionen steigenden Kristallinitätsgrades abgetrennt, wobei die am schwersten löslichen Fraktionen, neben der höchsten Kristallinität, auch die höchsten Schmelzpunkte besitzen. Die ermittelten Schmelzpunkte und die Dichten ähneln weitgehend denen der entsprechenden isotaktischen Polymeren aus reinen Allyl-Kohlenwasserstoffen, bei denen die Silicium-Atome durch Kohlenstoff ersetzt sind. Von besonderem Interesse ist dabei das Poly-trimethyl-allyl-silan, das bei 350 bis 360 °C schmilzt und das im geschmolzenen Zustand zu Fasern verspritzt werden kann.

D. SIANESI, G. NATTA und F. DANUSSO, Mailand: *Isotaktische Polymere von methylsubstituierten Styrolen.*

Die Polymerisation von methyl-substituierten Styrol-Monomeren wurde untersucht mittels Katalysatorsystemen, die aus Salzen von Zwischenschalenelementen und metallorganischen Verbindungen gewonnen wurden und die in der Lage sind, das Styrol zu kristallinen isotaktischen Polymeren zu polymerisieren. Die untersuchten Monomeren sind: o-, m- und p-Methylstyrol, 2,4- und 2,5-Dimethylstyrol sowie 2,4,6-Trimethylstyrol. Während das m- und das p-Methylstyrol keine kristallisierbaren Polymeren liefern, sind die Polymeren der anderen genannten kernsubstituierten Styrole alle kristallin, z. T. wesentlich kristalliner als das isotaktische Polystyrol selbst (höchster Kristallinitätsgrad beim o-Methylstyrol = 70 %). Die Kristallisationsgeschwindigkeit der substituierten Styrole ist durchweg wesentlich höher als die des Styrols. Bemerkenswert sind die Schmelzpunkte, die in allen Fällen 300 °C übersteigen. Alle genannten kristallinen Polymeren besitzen isotaktische Struktur, wobei das o-Methylstyrol eine quaternäre Wendelsymmetrie zeigt (bedingt durch die sterische Hinderung des Methyl-Substituenten), während die mehrfach substituierten Styrol-Derivate Polymere liefern, die Überspiralisierung aufweisen, die denen gewisser Proteine ähneln. Die Tatsache, daß die Polymeren des m- und des p-Methylstyrols nicht kristallisierbar sind, obwohl sie vermutlich auch isotaktische Struktur besitzen, ist wohl nicht Unregelmäßigkeiten in der Struktur der Polymerenkette zuzuschreiben, sondern durch sterische Hinderungen zwischen den Ketten bedingt. [VB 90]

Chemiedozenten-Tagung in der DDR

12. bis 14. Juni in Freiberg/Sa.

Die Chemische Gesellschaft in der DDR und die chemischen Institute der Bergakademie Freiberg/Sa. hatten zu dieser Tagung eingeladen.

Aus den Vorträgen:

C. MAHR, Marburg/L.: *Neue Titrationsverfahren mit Eisen(II)-sulfat.*

Durch Verschiebung des Redox-Potentiales eines $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Systems mittels Fluor-Ionen ergibt sich eine stark reduzierende wirkende Lösung. Dies kann zur maßanalytischen Bestimmung des Kupfers benutzt werden, wenn durch Jodid-Zusatz die Cu(I)-Stufe abgefangen wird. Man titriert in essigsaurer acetatgepufferter Lösung nach Zusatz von Kaliumjodid und Kaliumfluorid mit einer Eisen(II)-sulfat-Lösung aus einer Reduktorburette. Der Endpunkt kann potentiometrisch, aber auch mit polarisiertem Elektrodenpaar, mit Variaminblau als Redoxindikator oder mit einem kupfer-selektiven Metallindikator angezeigt werden. Das Verfahren ist neben vielen anderen Elementen und in Legierungen anwendbar, es wird auch durch solche Anionen nicht gestört, die bei der jodometrischen Kupfer-Bestimmung Schwierigkeiten bereiten. In Gegenwart von Fluorid lassen sich auch Chinon, Chinhydron und Jod mit Eisen(II)-sulfat titrieren, ferner in stark salzsaurer Lösung und in Gegenwart von Zinksalz auch Cyanoferrat(III).

Es gibt eine Reihe weiterer Redoxsysteme, deren Potential durch Fluorid-Zusatz erheblich verschoben wird. So ist es in Gegenwart von Fluorid und Jodid möglich, Cu(II) durch Sb(III) zu Cu(I) zu reduzieren. Die analytische Auswertung dieser und ähnlicher Reaktionen wird bearbeitet.

H. CHOMSE und I. AREND, Berlin: *Über den mikrochemischen Nachweis der Phthalsäure* (vorgetr. von I. Arend).

Angeregt durch eine Untersuchung über die Ursache epidemieartiger Erkrankungsfälle bei Rindern, bei der größere Mengen von Material notwendig waren, um den Nachweis von toxisch wirkenden Chlornaphthalinen – nach Umwandlung über Naphthalin in Phthalsäure – zu erbringen, versuchten die Vortr., möglichst geringe Mengen Phthalsäure mikrochemisch zu erfassen. Hierzu mo-

difizierten sie ein bisher zwar vielfach angewandtes, jedoch nur zu unzuverlässigen Resultaten führendes Verfahren, nämlich die Überführung in Fluorescein bzw. Uranin. Es gelang, die auftretenden Störungen, die vor allem dadurch bedingt sind, daß auch bei Abwesenheit von Phthalsäure nach der Kondensation mit Resorcin und Schwefelsäure Fluoreszenz-Erscheinungen auftreten, vollständig zu beseitigen. Auf Grund zahlreicher Versuchsserien war es möglich, exakte Reaktionsbedingungen für die zuzusetzenden Mengen an Resorcin und Schwefelsäure, die anzuwendende Kondensationstemperatur und -dauer festzulegen und so absolut einwandfreie Blindproben als Vorbedingung für die Anwendung dieser Reaktion zu erhalten. Wesentlich ist es, die Fluoreszenz im Lichtkegel einer Nitrophot-Lampe zu betrachten, da so die von den Reagentien herrührenden im sonst üblichen Analysen-UV-Licht bläulich fluoreszierenden Verbindungen sich nicht störend bemerkbar machen. Die neue Vorschrift gestattet, die Erfassungsgrenze auf 0,25 γ Phthalsäure zu erniedrigen.

H.-A. LEHMANN und G. HERZOG, Leuna-Merseburg: *Zur Chemie und Konstitution von Calciumboraten* (vorgetr. von G. Herzog).

Die Untersuchungen im System $\text{CaO}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Anwendung hydrothormaler Bedingungen sowie durch Verfolgung der p_{H} -Werte in den Reaktionslösungen ergänzt.

Das von H.-A. Lehmann und A. Zielfelder¹⁾ dargestellte CaHBO_3 tritt erst bei $\geq 100^\circ\text{C}$ auf. Bei Zimmertemperatur und gleichem Ansatz liegt ein Gemisch von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$, 4 H_2O und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor. Die Deutung dieses Befundes durch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte der Borsäuredissoziation führt zur hydrothormalen Darstellung des $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ bei 365 °C.

Ferner wurde das System $\text{CaO}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ unter hydrothormalen Bedingungen bei 190 °C untersucht. Hierbei treten folgende Substanzen auf: CaHBO_3 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2$; $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Pandermit); $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und bor-reichere Produkte der Zusammensetzung $\text{Ca}_3\text{B}_{20}\text{O}_{33}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

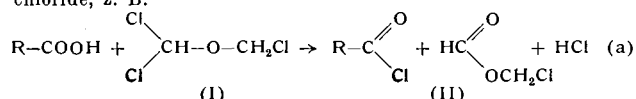
¹⁾ H.-A. Lehmann, A. Zielfelder u. G. Herzog, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Bei Wasserdampfdrucken von 100–200 atm entsteht ein mit dem oben genannten isomeres Pentaborat $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Beide Substanzen unterscheiden sich durch Debyeogramm, Dichte und Entwässerungsverlauf. Ein ähnliches Isomerenpaar tritt bei den Hexaboraten $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auf. Von diesen ist das eine schon von *Ditte*²⁾ beschrieben und wird bei Zimmertemperatur erhalten, das andere bildet sich aus $\text{CaO}-\text{H}_3\text{BO}_3$ -Gemischen in wäßriger Lösung bei 100 °C.

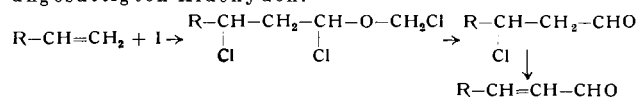
Als Ursachen für derartige Isomerien wird die Möglichkeit diskutiert, daß Bor gegenüber Sauerstoff sowohl die Koordinationszahl 3 als auch 4 haben kann.

A. RIECHE, H. GROSS und E. HÖFT, Berlin: Über α, α', α' -Trichlordimethyläther und seine Reaktionen (vorgetr. von E. Höft).

Der bei der Chlorierung des Dimethyläthers anfallende α, α', α' -Trichlor-dimethyläther (I) ist ebenso wie der weniger leicht zugängliche asymmetrische Dichlor-dimethyläther eine sehr reaktionsfähige Verbindung. Sie reagiert mit Carbonsäuren, deren Anhydriden und Salzen unter Bildung der entsprechenden Säurechloride, z. B.



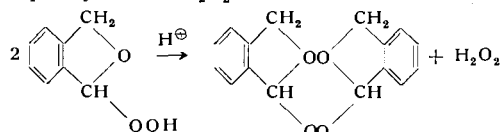
mit prim., sek. und tert. Alkoholen und mit Äthern zu Alkylchloriden, mit aromatischen Aldehyden und Ketonen zu geminalen Dihalogeniden. In speziellen Fällen wie bei der Darstellung von Malonsäuredichlorid ist (I) den üblichen Chlorierungsmitteln überlegen. Durch Umsatz mit Grignard-Verbindungen können die drei Chlor-Atome in (I) durch Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-Reste ersetzt werden, während man mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in einer der *Gattermann-Koch*-Synthese analogen Reaktion Aldehyde darstellen kann. Die dabei erzielten Ausbeuten betragen nur etwa 20%, da sich (I) in Gegenwart von AlCl_3 in Methylenechlorid, Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd zersetzt. Beim Arbeiten unter Druck erhöhen sich die Ausbeuten ca. auf das Doppelte. Neben den Aldehyden entstehen stets aus dem Methylenechlorid und dem Kohlenwasserstoff Diaryl-methane. Bei der Anlagerung von (I) an Olefine gelangt man über β -Chloraldehyde zu ungesättigten Aldehyden:



Der bei der Reaktion (a) sowie bei der Hydrolyse von (I) entstehende Ameisensäurechloromethylester (II) ist erstmalig auf eindeutigen Wege zugänglich. Seine Verwendung für synthetische Zwecke wurde untersucht.

A. RIECHE und MANFRED SCHULZ, Berlin: Autoxydation von Äthern. Papierchromatographie von Ätherperoxyden (vorgetr. von Manfred Schulz).

Um an Äthern die Abhängigkeit der Autoxydationsneigung von der Konstitution zu studieren, werden neben halogenierten Tetrahydrofuranen auch in 1- und 3-Stellung methyl- bzw. phenyl-substituierte Phthalane untersucht. Der Sauerstoff-Angriff wurde durch die Art der Substitution beeinflusst. Als Primärprodukte der Autoxydation konnten stabile, z.T. kristalline Ätherhydroperoxyde isoliert werden, die sich bei Einwirkung von Mineralsäuren zu Ätherperoxyden und H_2O_2 dimerisierten:



Da bei Autoxydationsprozessen oftmals Gemische von H_2O_2 , von Hydroperoxyden und Peroxyden auftreten, deren Trennung Schwierigkeiten bereitet, wurde ein papierchromatographisches Verfahren zur Trennung dieser Gemische entwickelt. Die Trennmöglichkeiten wurden an einigen Beispielen erörtert. Die Methode eignet sich zum Nachweis isomerer Hydroperoxyde und damit zum direkten Beweis für den α -Methylen-Mechanismus bei der Autoxydation ungesättigter Verbindungen. Papierchromatographisch wurde das aus Tetrahydrofuran-hydroperoxyd entstandene Tetrahydrofuran-peroxyd erstmals nachgewiesen.

G. REICH, Freiberg/Sa.: Polyamid als chromatographisches Adsorbens.

Die Säulenchromatographie an Polyamid-Pulver wurde als Gerbvorgang gedeutet. Faktoren, welche das Gerbvermögen aromatischer Verbindungen erhöhen (Häufung wasserstoffbrücken-

bildender Gruppen in bestimmter sterischer Anordnung, Häufung konjugierter Doppelbindungen, Teilchenvergrößerung bei Phenol-Formaldehyd-Kondensaten), fördern auch deren Affinität und Haftfestigkeit gegenüber Polyamid, Faktoren, welche das Gerbvermögen herabsetzen (Steigerung des Sulfonierungsgrades, Häufung von Methylol-Gruppen in Phenol-Formaldehyd-Kondensaten), setzen auch die Affinität gegenüber Polyamid herab. Zum Beweis dieser Vorstellungen wurden eine Reihe praktischer Trennbeispiele angeführt. So gelingt die quantitative Bestimmung von freier Schwefelsäure, Di- und Monosulfosäuren in Sulfoniergemischen von β -Naphthol und anderen Aromaten, die Isolierung einzelner Komponenten unterschiedlichen Sulfonierungs- und Kondensationsgrades aus synthetischen Gerbstoffen, die Abtrennung nicht umgesetzter Phenole und Methylol-Verbindungen aus Phenolharzen sowie die Entsalzung und Trennung von Farbstoffen. Eine Formaldehyd-Vorbehandlung des Polyamids erhöht die Elutionsgeschwindigkeit und steigert die Trennschärfe. Mit Ultramid C 1 (BASF) imprägniertes Filterpapier eignet sich zur Papierchromatographie schwierig zu trennender Syntan-Vorprodukte (Dioxy-diarylsulfone).

K. PÄTZ, Berlin: Eine Methode zur Herstellung von sehr reinem Silicium.

Ein Silicium, das in der Halbleitertechnik verwendet werden soll, muß besonders rein sein. Das Prinzip des Aufwachsverfahrens nach *van Arkel* wurde bei der neuen Darstellungsmethode zugrunde gelegt. Die Kontrolle der Herstellung und des kontinuierlichen Reaktionsablaufes gelingt durch laufende Messung des reziproken Widerstandes, den das auf einem Tantal-Blech (0,1 mm) aufwachsende Silicium dem durchfließenden Heizstrom entgegensetzt. Man reduziert das destillierte Siliciumtetrachlorid bei 1100 bis 1200 °C in der Gasphase mit gereinigtem Elektrolytwasserstoff. Von 14 Amp bis zu 80 Amp ansteigend und bei einer Spannung von 10 bis 12 V werden in 20 h ungefähr 10 g elementares Silicium gewonnen. Mikroaufnahmen metallurgischer Schlifffbilder zeigen reine polykristalline Struktur; spektralanalytische Daten: $\text{Si} = 10$; $\text{Ca} < 1$; $\text{Cu} = 1$. Der spezifische Widerstand beträgt 300 bis 700 Ohm cm. Das gewonnene Silicium dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Monokristallen. Die Messungen am monokristallinen Material ergeben eine spezifische Leitfähigkeit von 2 bis 5 $(\text{Ohm cm})^{-1}$ nach einmaligem Ziehen. Das entspricht einem Reinheitsgrad von 10^{-7} bis 10^{-8} .

G. HILGETAG und GERHARD LEHMANN, Berlin-Adlershof: Optisch aktive Thiophosphorsäureester.

Das mit „Methyl-E 605“ (I) isomere O,S-Dimethyl-O-p-nitrophenyl-thiophosphat (II) wurde in die optischen Antipoden gespalten: (I) wurde mit Silbernitrat zum D,L-Methyl-p-nitrophenylsilberthiophosphat umgesetzt, das mit Strychnin-methojodid zwei diastereomere Salze bildete, die nach ihrer Trennung wieder in Metallsalze übergeführt und mit Methyljodid zu den Antipoden von (II) methyliert wurden. Diese zeigten erwartungsgemäß gleiche Schmelzpunkte (43 °C) und übereinstimmende spezifische Drehungen (+35,6 bzw. -35,6° in Methanol). Die vorläufigen biologischen Testungen ergaben keine bemerkenswerten Unterschiede hinsichtlich der insektiziden Wirkung; die Warmblüter-Toxizität (Ratte, per os) und die Werte für die Cholinesterase-Hemmwirkung zeigten gleichsinnige Unterschiede im Verhältnis 1:5,5, wobei der linksdrehende Antipode sich als der wirksamere erwies.

H. BASTIUS und A. LISSNER, Freiberg/Sa.: Bildung von flüchtigen Selen-Verbindungen in Flammgasen bei Röstprozessen (vorgetr. von H. Bastius).

Bei der Verbrennung von Selen und Abröstung von Anodenschlamm der Kupferelektrolyse in der Leuchtgasflamme werden durch das Zusammenwirken von Selen-Verbindungen der Oxydationsprozesse mit Komponenten der Flammengase Selendioxyd, Kohlenoxyselenid, Selenwasserstoff und Selen in der roten, amorphen Modifikation gebildet. Daneben entstehen auch, wahrscheinlich durch Reaktionen von in der Flamme primär auftretenden Radikalen und Ionen, Seleno-mercaptane und durch deren Oxydation aliphatische Diselenide. Das Selendioxyd und nicht gebundenes Selen treten bei den Prozessen in größeren Anteilen als Aerosole auf, deren Bildung durch Reaktionen der aus den Prozessen hervorgehenden Selen-Verbindungen in der Gasphase begünstigt wird. Der charakteristische, faulem Rettich ähnliche Geruch bei der Verbrennung von Selen in der Leuchtgasflamme wird durch Seleno-mercaptane, aliphatische Diselenide, Kohlenoxyselenid und unmittelbar nach der Verbrennung auch durch Selenwasserstoff hervorgerufen, während in der Praxis bei der Gewinnung des Selen durch Abrösten von selenhaltigem Anodenschlamm auftretende Selen-Verluste auf das Entstehen von Selendioxyd und Selen als Aerosole zurückzuführen sind. [VB 75]

²⁾ A. Ditte, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 96, 1663 [1883].

Tagung über die Kinetik der Hochtemperatur-Reaktionen mit festen Stoffen¹⁾

23. bis 27. Juni 1958 in Cambridge, USA

Die von Prof. W. D. Kingery, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, vorbereitete Diskusstagung hatte den Zweck, Forscher aus den verschiedensten Fachrichtungen ins Gespräch kommen zu lassen.

Aus den Vorträgen:

W. R. BUESSEM, University Park/Penn.: *Defect Equilibria in TiO₂ as a Function of Oxygen Pressure.*

Durch Gewichtsmessungen wurde gefunden, daß die Masseänderung von TiO₂ innerhalb von 0,02 bis 0,92 Atm in einem Temperaturgebiet von 860 bis 1050 °C proportional dem Sauerstoffdruck $p_{O_2}^{-1/6}$ ist. Dieser Befund stimmt mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von TiO₂ vom Sauerstoff-Druck überein. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurden die freie Energie, die Enthalpie und die Entropie des fehlgeordneten TiO₂ berechnet.

M. HUBER, Paris: *Contribution to the Study of Order in Spinels of Gallium at High Temperatures.*

An Hand von röntgenographischen Untersuchungen wurde folgende Besetzung gefunden: Cd_{0,75} Ga_{0,25} [Ga_{1,75} Cd_{0,75}] O₄.

J. MAY, Schenectady/N.Y.: *Polygonization of Sapphire.*

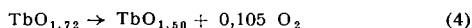
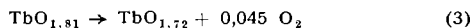
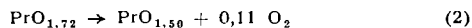
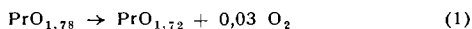
Durch plastische Verbiegungen von Kristallen beobachtet man, daß der größte Teil der Versetzungen sich zur Gleitebene so einstellt, daß sie sehr kleine Winkel zur Oberfläche zeigen (Polygonization). Nach mikrographischen Untersuchungen ist die Polygonization in Metallen und im Saphir ähnlich. Jedoch wurde ein Unterschied im Wachstum der Polygon-Grenzfläche in Zink und im Saphir gefunden: für Zn ein logarithmisches Zeitgesetz und für den Saphir ein exponentielles. Die Aktivierungsenergie für die Polygonization von Saphir zwischen 1750 und 1850 °C betrug 140 kcal/Mol, die mit der für die Sinterung befriedigend übereinstimmt.

J. BELLE und A. E. AUSKERN, Pittsburgh/Penn.: *Oxygen Ion Self-Diffusion in Uranium Oxide.*

Auf Grund der Austauschreaktion zwischen einem mit ¹⁸O angereicherten UO₂ und CO₂ mit seinem natürlichen ¹⁸O-Gehalt wird der Selbstdiffusionskoeffizient von Sauerstoff durch UO₂ berechnet. Zwischen 450 und 600 °C beträgt der Diffusionskoeffizient für ein fast stöchiometrisches Oxyd UO_{2,004} $D = 2,6 \cdot 10^{-5} \exp(-29700/RT)$ und für eines mit einem höheren Verhältnis von O/U $D = 4,0 \cdot 10^{-4} \exp(-29700/RT)$. Aus diesen Messungen wurde auf eine überwiegende Anti-Frenkel-Fehlordnung mit Sauerstoff-Ionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen geschlossen, wobei die ersteren beweglicher sein sollen.

L. EYRING, Iowa City: *Diffusion of Oxygen in Rare Earth Oxides.*

Durch Abbau der höheren Oxyde in die niedrigeren wurde die Diffusion der Sauerstoff-Ionen als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang erkannt. Folgende Reaktionen wurden gemessen:



(2) und (4) verliefen identisch und waren nicht durch eine geschwindigkeitsbestimmende Phasenänderung gestört wie (1).

W. R. SINCLAIR und T. C. LOOMIS, Murray Hill/N. J.: *Measurements of Diffusion in the System TiO₂/SnO₂.*

Die Diffusionsgeschwindigkeit im System TiO₂/TiO₂ + SnO₂ wurde zwischen 900 und 1050 °C in Luft zu $D \text{ (cm}^2/\text{sec)} = 0,16 \exp[-80000/RT]$ bestimmt.

M. A. KANTER, Lemont/Ill.: *The Mechanism for Atom Motion in Graphite Crystals.*

Es wurde der Volum- und Korngrenzen-Selbstdiffusionskoeffizient von kristallisiertem natürlichem Graphit gemessen, der bei 3000 °C in einem Helium-Strom gereinigt wurde. Oberhalb 2150 °C beträgt der Diffusionskoeffizient:

$$D = 40 f^2 \exp(-163000/RT),$$

¹⁾ Die Vorträge mit den wesentlichsten Diskussionsbeiträgen werden von der MIT-Press, Cambridge, in Buchform gedruckt werden.

wobei der geometrische Faktor f zwischen 0,1–0,6 zu setzen ist, da der Graphit keine einheitliche Form aufwies.

LING YANG, SATOSHI KADO und G. DERGE, Pittsburgh/Penn.: *Diffusion in Molten Sulfides.*

Es wurde der Einfluß des Schwefelgehaltes von FeS und FeS–Cu₂S zwischen 1150 und 1250 °C auf die Selbstdiffusion von Eisen in diesen Verbindungen untersucht. Die Selbstdiffusionskoeffizienten lauten:

- | | |
|------------------------------------|---|
| 1. Fe–S (29 %) | $D_{Fe}^* = 2,66 \exp(-22900/RT)$ |
| 2. Fe–S (31 %) | $D_{Fe}^* = 3,43 \cdot 10^{-2} \exp(-18100/RT)$ |
| 3. Fe–S (33,5 %) | $D_{Fe}^* = 2,68 \cdot 10^{-3} \exp(-11000/RT)$ |
| 4. 75 % FeS–25 % Cu ₂ S | $D_{Fe}^* = 7,63 \cdot 10^{-1} \exp(-19800/RT)$ |
| 5. 50 % FeS–50 % Cu ₂ S | $D_{Fe}^* = 3,36 \cdot 10^{-3} \exp(-13600/RT)$ |

T. B. KING, Cambridge, USA: *Diffusion in Liquid Silicates.*

An einigen Erdalkalisilicaten der Zusammensetzung 40 % CaO, 20 % Al₂O₃ und 40 % SiO₂ wurden zwischen 1300 und 1600 °C die elektrische Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient der O²⁻-Ca²⁺- und Si⁴⁺-Ionen bestimmt:

$$\begin{array}{ccc} D_{O} & > & D_{Ca} & > & D_{Si} \\ 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} & & 10^{-7} - 10^{-6} & & 10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}, \end{array}$$

wobei der erste Zahlenwert jeweils ungefähr dem 1300 °C und der zweite ungefähr dem 1600 °C-Punkt entspricht.

J. E. BURKE, Schenectady: *Grain Growth in Ceramics.*

Die Geometrie des Kornwachstums wird am Al₂O₃, Ba-Titanat, an einigen Spinellen und am MnO₂-haltigen TiO₂ behandelt. Die Gegenwart einer schmelzflüssigen Phase bremst das Kornwachstum.

F. H. NORTON, Cambridge/Mass.: *Crystal Growth during Calcination.*

Durch Glühen von Mg(OH)₂, CaCO₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃ und Th(C₂O₄)₂ zwischen 500 und 900 °C wird der zeitliche Verlauf der mittleren Zunahme der Oxydkristalle bestimmt und eine Deutung des Kristallwachstums versucht.

R. A. SWALIN, Minnesota: *Contribution to Nucleation Theory from Kinetic Studies in Semiconductors.*

Die Brauchbarkeit der Keimbildungstheorie von Volmer-Weber-Becker-Döring und von Borelius-Konobeyenski wurde an den Systemen Ge/Cu, Si/Cu, Ge/Li, Si/Li und Ge/Sb experimentell untersucht. Auf die Mitwirkung der Fehlordnungsstellen wurde hingewiesen.

G. C. KUCZYNSKI, Notre Dame/Indiana: *Sintering of Solid Oxides.*

Um die Sinterung von Al₂O₃-Kugeln zwischen 1500 und 2000 °C in verschiedenen Atmosphären zu bestimmen, wurde die Ausbreitung der Kontaktzone gemessen. Trockener Wasserstoff verursachte die größte Sinterungsgeschwindigkeit, was auf die zusätzliche Erzeugung von Ionenfehlordnungsstellen zurückgeführt wird.

H. J. OEL, Göttingen: *The Relationship between free Energy and Kinetics in the Sintering Process.*

Um die Zusammenhänge zwischen der freien Energie eines Pulvers und seiner Sinterfähigkeit, besonders an Ag-, AgJ- und Glaspulver, zu zeigen, wurde die freie Energie von Ag-Pulver an einer elektrochemischen Zelle Ag-Pulver/AgNO₃/Ag-Block bestimmt. Sodann wurde die Sinter- und Schrumpfgeschwindigkeit dieser Substanzen gemessen.

W. D. KINGERY, Cambridge/Mass.: *Sintering in the Presence of a Liquid Phase.*

Für den Sintervorgang in Gegenwart einer flüssigen Phase wird angenommen, daß die Sinterung unter der treibenden Kraft der Oberflächenspannung der Flüssigkeit an den Berührungspunkten der Körner erfolgt. Die Meßergebnisse am System Fe/Cu bestätigen diese Zusammenhänge.

A. L. ROBERTS, Leeds, England: *Kinetics of the Transformation of Quartz*.

Die Kinetik wurde an Hand des Reaktionsschemas: Quarz \rightarrow Übergangsphase \rightarrow Cristobalit untersucht und mit Meßergebnissen an Quarzen aus Brasilien und Madagaskar verglichen. Verunreinigungen, wie z. B. Al_2O_3 , bremsen die Umwandlungsgeschwindigkeit von Quarz.

C. E. BIRCHENALL, Princeton/N. J.: *Metal-Gas Reactions*.

In einer zusammenfassenden Darstellung werden die Auflösung und Diffusion von Gasen in Metallen und die Metalloxydation behandelt. Die Metalloxydation wird unterteilt in Anlaufsysteme mit flüchtiger, flüssiger und fester Reaktionsschicht. Ferner wird auf die Bedeutung der Keimbildung und auf die Bedingungen des

Aufbrechens einer Zunderschicht hingewiesen. Abschließend wird der Einfluß der Legierungsbildung auf die Oxydationsbeständigkeit diskutiert.

K. HAUFFE, Frankfurt/M.-Höchst: *Investigations on the Oxidation of Metals as a Tool for the Exploration of the Movement of Ions in Solid Oxides*.

Es werden die Zusammenhänge zwischen der Oxydationsgeschwindigkeitskonstanten der Metalle und der Selbstdiffusionskoeffizienten der entsprechenden Oxyde gezeigt. Ferner wird der Mechanismus der Hochtemperaturoxydation diskutiert, die im wesentlichen auf Grund eines chemischen Potentialgefälles diffusionsgesteuert ist, und diese mit der durch elektrischen Feldtransport gesteuerten Metalloxydation im Bereich mittlerer und niedriger Temperaturen verglichen. [VB 89]

X. Berg- und Hüttenmännischer Tag in Freiberg/Sachsen

vom 28. bis 31. Mai 1958

A. LISSNER und E. RAMMLER, Freiberg: *Edelkoks aus Braunkohle* (vorgetr. von E. Rammler).

Aus fünf typischen Braunkohlen aus dem mitteldeutschen und ostelbischen Raum wurde nach einem zweistufigen Verfahren HT-Koks hergestellt. Die Rohkohle wird durch Druckdampfung nach vorhergegangener Behandlung mit sauren Schwelwässern entsaht und anschließend in einer Wirbelschicht bei 800 °C mit einem wasserstoffhaltigen Destillationsgas entschwefelt, wobei Entschwefelungseffekte von über 90 % erzielt werden. Der entschwefelte Mitteltemperaturkoks wird mit einem Bindemittel bei geringem Preßdruck (ca. 300 kg/cm²) und 80 °C briquetiert und die Briketts bei 200 °C 4 Stunden lang mit Luft oxydiert. Es folgt Hochtemperaturverkokung bei einer Temperatur von 900–1100 °C.

Mit diesem Verfahren ist es gelungen, großstückigen BHT-Koks für die Gießerei herzustellen, der einen Vergleich mit dem aus der Bundesrepublik bezogenen Spezialkoks aus Steinkohlengruß mit 25 % Pechbindemittel aushält.

F. KADLEC, Panenské Břežany: *Hydrometallurgische Verarbeitung eines Tetraedrit-Konzentrates*.

Ein Konzentrat, das ca. 3 % Quecksilber enthält, wurde zunächst hydrometallurgisch behandelt. Dann wurden Antimon und Quecksilber an Eisenelektroden unter Verwendung eines Diaphragmas abgeschieden. Durch anschließende Vakuumdestillation wird das Quecksilber gewonnen. Versuche im Modellmaßstab ergaben 70 % Ausbeute. Endprodukte des Prozesses sind metallisches Quecksilber, metallisches Antimon und unlöslicher Rückstand.

G. BECHERER, O. BRÜMMER und E. MORGENSTERN, Halle: *Herstellung von Aluminium-Einkristallen mit vorgegebener Orientierung* (vorgetr. von G. Becherer).

Aluminium-Einkristalle größerer Abmessungen (bis zu 50 cm Länge) mit einer bestimmter Orientierung, und zwar (111) und (100) parallel zur Blechoberfläche, werden zur Herstellung punktfokussierender Röntgenmonochromatoren benötigt.

Von drei Ausgangsmaterialien unterschiedlichen Reinheitsgrades (Al 99,99, Al 99,98 und Al 99,6) erzielte man bei dem Al 99,6 die größte Ausbeute an Aluminium-Einkristallen (ca. 80 %). Bei Anwendung der Rekristallisationsmethode ergaben sich die günstigsten Arbeitsbedingungen wie folgt: Ausgangszustand Gußbarren; 90 % kalt abwalzen (kreuzweise); 15 min bei 540 °C rekristallisierend glühen; 1–3 % dehnen (am günstigsten 1,9 %); mit Graphitaufschwemmung bestreichen; Passieren einer schmalen, 640 °C warmen Zone eines Ofens mit 2 cm/h Vorschubgeschwindigkeit. Man unterbricht den Prozeß, sobald die Wachstumsfront eines Kristalles die ganze Probenbreite einnimmt. Nach Bestimmung der Orientierung dieses Kristalles wurde der noch nicht rekristallisierte Teil des Bleches mit Hilfe einer Goniometeranordnung in der Form verdreht und so abgebogen, daß der weiterwachsende Einkristall mit der gewünschten Ebene parallel zur Blechnormalen in den noch nicht rekristallisierten Teil des Bleches einwachsen konnte.

F. ERDMANN-JESNITZER, Freiberg: *Verfestigung und Entfestigung von α -Messing*.

An α -Messing wurde das Verfestigungs- und Entfestigungsverhalten unter Variation des Zinkgehaltes, des Kaltverformungsgrades und der Glühbedingungen eingehend untersucht. Für eine Nahordnung des Typs Cu_3Zn konnten auf Grund von Festigkeits-

befunden, Schlißbild- und elektronenoptischen sowie elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen und durch Röntgenbefunde Belege gegeben werden. Kaltverformtes α -Messing genügenden Zinkgehaltes zeigt Anomalien im Entfestigungsverlauf. Ausgeprägte Knickpunkte und stufenweise Entfestigungen führten zu der Annahme, daß ein mit der Verformung auftretender spannungsinduzierter Ordnungsvorgang auftritt. Während sich vom Zink entmischtes α -Messing gemäß dem Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei der Glühung entfestigt, tritt eine das Wachstum des rekristallisierenden Kornes hemmende Umhüllung auf. Ab etwa 550 °C ist die Hemmung nicht mehr vorhanden, und man beobachtet zunehmendes Grobkorn mit steigender Glühtemperatur.

F.-C. ALTHOF, Rostock: *Vorgänge bei interkristalliner Korrosion (Kornzerfall) und Spannungskorrosion*.

Spannungskorrosion wird bei Legierungen und reinen Metallen (Fe, Al, Mg, Pt, Au, Ag) beobachtet. Die Untersuchung ist schwierig, da man den Zeitpunkt der plötzlichen Zerstörung des Werkstoffes nicht kennt und Unsicherheiten hinsichtlich der Beurteilung der Art der jeweilig auftretenden Korrosion bestehen. Im Gegensatz zur interkristallinen Korrosion, die bei Vorhandensein instabiler Mischkristalle auftritt, wird Spannungskorrosion selbst bei stabilen Mischkristallsystemen (Cu–Zn) bei Auftreten von Zugspannungen festgestellt. Für die Spannungskorrosion sind die Art des Korrosionsmittels sowie auftretende elastische Spannungen von wesentlichem Einfluß. Innere Spannungen wirken sich bei milderen Korrosionsmitteln oft stärker aus als bei aggressiveren Agentien; es können schon geringe Ammoniak-Konzentrationen (z. B. in Lagerräumen) gefährdend wirken. Plastische Verformungen wirken im Gegensatz zu elastischen nur unwesentlich.

G. BECHERER, O. BRÜMMER und H. STEPHANIK, Halle: *Über die Gewinnung von Einkristallen aus technischem Eisen und deren Verhalten bei Spannungsrißkorrosion* (vorgetr. von H. Stephanik).

Um definierte Bedingungen zu erhalten, wurden Einkristalle untersucht. Sie wurden nach der Rekristallisationsmethode aus Eisen folgender Zusammensetzung

C = 0,16 % Mn = 0,46 % Si = 0,22 %
P = 0,023 % S = 0,028 % N = 0,0031 %

hergestellt.

Nach dem Entkohlungsglühen (48 h bei 940 °C) war der Kohlenstoff-Gehalt von 0,16 % auf 0,02 % gesunken. Der kritische Reckgrad lag bei diesem Material bei 3,2 %. In einem Ofen mit großem Temperaturgefälle wurden die Rekristallisationsversuche vorgenommen. Für die Größe der Einkristalle ist die Ausgangskorngröße nach der Entkohlung mit feuchtem Wasserstoff von größtem Einfluß. Am günstigsten ist ein Ausgangsmaterial mit 100 Körnern/mm², das die Herstellung von Einkristallen bis zu 150 mm Länge, bei 25 mm Breite und 5 mm Dicke gestattete.

Unter Berücksichtigung der Kristallorientierung sind Spannungsrißkorrosionsversuche vorgenommen worden. Agens: Blausäure; Belastung: 10–13 kp/mm². Die Proben befanden sich in Gefäßen, die ganz oder nur bis zur Hälfte mit HCN gefüllt waren. Risse traten vorzugsweise in der Dampfphase auf. Für die Ermittlung des Ortes für den Rißbeginn (Versetzungen, Kleinwinkelkorn-grenzen) ergaben sich bei der Wahl des richtigen Ätzmittels, um Versetzungen auch in unverformten Kristallen sichtbar zu machen, gewisse Schwierigkeiten. [VB 88]

am 4. Juli 1958

S. v. HOERNER, Heidelberg: *Aufbau chemischer Elemente in Sternen.*

Überall im Kosmos finden wir die gleichen chemischen Elemente mit etwa gleicher relativer Häufigkeit vor. Diese kosmische Häufigkeit fällt bis zum Atomgewicht $A = 100$ um 10 Zehnerpotenzen etwa exponentiell mit A ab und bleibt dann etwa konstant. Von dieser mittleren Kurve gibt es viele Abweichungen: die Eisengruppe ist 10^4 mal häufiger, für $A \leq 44$ sind alle durch 4 teilbaren A etwa 10 bis 100 mal häufiger, usw. Diese Häufigkeitskurve ist in keiner Weise als eingefrorenes Gleichgewicht darstellbar. Auch der Versuch, die Elemente durch fortgesetzten Neutroneneinfang in der „ersten halben Stunde“ einer relativistisch expandierenden, nur mit Neutronen beginnenden Welt entstehen zu lassen¹⁾, muß als gescheitert gelten.

Von einigen Kernprozessen wissen wir sicher, daß sie im Inneren der Sterne stattfinden; massive Sterne müssen den Hauptteil ihrer Masse wieder an die interstellare Materie abgeben, woraus wieder neue Sterne entstehen. Burbidge, Fowler und Hoyle²⁾ haben nun versucht, vom Wasserstoff ausgehend, die Gesamtheit der Elemente durch Kernprozesse im Laufe der Sternentwicklung aufzubauen: 1. Zunächst „brennt“ bei etwa 10^7 °C der Wasserstoff zu Helium; 2. Danach kontrahiert der Stern, bis bei rund 10^8 °C das Helium über Beryllium zu Kohlenstoff verbrennt; 3. Durch mehrfache Anlagerung von Helium-Kernen (α, γ) entstehen die besonders häufigen Elemente mit $A = 4n$; 4. Bei einigen Reaktionen der Form (α, n) werden große Mengen von Neutronen frei; durch deren Einfang und durch β -Zerfälle bauen sich die Elemente bis Blei auf; 5. Geht bei einer Supernova-Explosion der Neutroneneinfang schnell gegenüber der mittleren β -Zerfallszeit, so kann bis zum Uran aufgebaut werden; dabei entsteht zunächst relativ viel Californium ^{254}Cf , dessen spontane Spaltung (55 Tage) den beobachteten exponentiellen Helligkeitsabfall der Supernovae gut erklärt; 6. Kurz vor der Explosion bildet sich bei $4 \cdot 10^9$ °C ein Gleichgewicht, in dem vorwiegend Eisen entsteht; 7. Neutronenarme Isotope werden durch Protoneneinfang (p, γ) bei $2 \cdot 10^9$ °C erzeugt.

Eine große Anzahl dieser Prozesse wurden, soweit als möglich, quantitativ abgeschätzt. Die errechneten Häufigkeiten passen zumeist gut zu den beobachteten, doch sind auch viele Probleme noch offen. [VB 82]

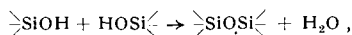
Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 26. Juni 1958

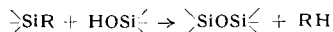
W. NOLL, Leverkusen: *Neueres aus dem Gebiet der Silicium-Chemie.*

Es ist gelungen, pulverförmige hochdisperse Kieselsäure mit Primärteilchen bis herab zu durchschnittlich 100 bis 200 Å Durchmesser, BET-Werten um 150–300 m²/g und relativ niedriger Koordination der Primärteilchen im Sekundäraggregat, d. h. lockerer Packung und guter Dispergierbarkeit zu erzeugen. Zu den „thermischen“ Verfahren (SiO-Verdampfung und -Oxydation, Hochtemperaturhydrolyse von SiCl_4) sind die „Fällungs“-Verfahren aus Wasserglaslösungen getreten: entweder direkte Fällung mit Säure, Fällung von Calcium-hydroxosilicaten und Auslaugung der Kationen oder auch besondere Nachbehandlungen gelartig gefällter Kieselsäuren (Trocknung durch Entspannen bei überkritischen Temperaturen, Veresterungen mit Butanol).

Das thermische Verhalten von Silanol-Bindungen, dessen Kenntnis für alle Kondensationsreaktionen in der Silicium-Chemie von grundsätzlicher Bedeutung ist, wurde an den vernetzten Organopolysiloxanen durch Titration mit Phenylisocyanat und durch IR-Spektroskopie verfolgt. Das Kondensationsverhalten ist weitgehend durch sterische Faktoren (Nachbarschaftsfragen der OH-Gruppen) beherrscht, so daß bei höheren OH-Gehalten die relativ schnell ablaufenden Umsetzungen



nach Minderung des OH-Gehaltes Reaktionen vom Typ



im Vordergrund stehen. Metallische Katalysatoren wirken teils kondensationsbeschleunigend, teils oxydativ. Auch bei der Kaltvernetzung von linearen Siloxan-Polymeren spielen funktionelle, und zwar silicium-funktionelle Gruppen wie SiOH oder SiH eine Rolle, während bei der Heißvernetzung besondere Erfolge durch Einbau organofunktioneller (Vinyl-)Siloxane erzielt werden (reaktive Kautschuktypen mit markierten Vernetzungsstellen).

¹⁾ Rev. mod. Physics 22, 153 [1950].

²⁾ Ebenda 29, 547 [1957].

Organofunktionellen Siloxanen, die u. a. durch Additionsreaktionen der CC-Doppelbindung an die SiH -Bindung zugänglich sind, dürfte beim weiteren Ausbau der Siliconchemie eine nicht unbedeutende Rolle zukommen. Im Bereich der Polymerisationsreaktionen schließlich wurden Bemühungen auf die Neutralisation bzw. Entfernung der Katalysatoren aus dem Endprodukt verwandt, da sie durch ihre Anwesenheit die thermische Beständigkeit der Polymerisate beeinflussen. Feste Katalysatoren (Ionenaustauscher) haben den Vorteil, sich durch Filtration aus dem Polymerisat entfernen zu lassen.

Den Siliconharzen wurde der Eingang in den allgemeinen Lacksektor durch Auffinden von Kokondensationsprodukten mit organischen Polyestern ermöglicht, die lacktechnischen Anforderungen genügen und in der Wärmebeständigkeit derjenigen reiner Siliconharze kaum nachstehen. Auch die Wärmebeständigkeit der Öltypen konnte durch Neuentwicklungen, die zugleich den Zugang zu wärmebeständigen Schmierfetten erschließen, verbessert werden.

Das Bild der Organosilicat-Chemie wird durch die größere Reaktionsfähigkeit der SiOC -Bindung, verglichen mit derjenigen der SiC -Bindung bestimmt. Daraus wird einerseits Nutzen gezogen, um hydrolytisch oder thermisch aus Organosilicaten Kieselsäure für Zwecke feuerfester Bindung herzustellen; andererseits ist es auch gelungen, die SiOC -Bindung durch sterische Abschirmung relativ resistent gegen Verseifung zu machen. Ausgewählte, solcher Art stabilisierte Organosilicate eignen sich als Hydrauliköle und für die Schmierung von mit Frigen 22 betriebenen Kältemaschinen. [VB 83]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 26. Juni 1958 in Mainz

J. EGGERT, Zürich: *Über einige photographische Effekte.*

Man spricht von photographischen Effekten immer dann, wenn sich der photographische Prozeß nicht im normalen Verlauf, meist im Sinne der Umkehr, abspielt. Die Effekte rühren oft davon her, daß die Entwicklungskeime, die den Reduktionsvorgang der Silberhalogenide katalysieren, Anomalien aufweisen. Die „normalen“ Entwicklungskeime, die auf der photographischen Schicht bei wachsender Belichtung steigende Schwärzungen hervorrufen, entstehen – in großen Zügen gesehen – in folgenden Schritten: Absorption eines Quants in der Bande des Halogenids und Überführung des abgetrennten Elektrons e^- in das Leitfähigkeitsband des Systems unter Zurücklassung eines Defektelektrons Cl , Br usw.; Einfang des Elektrons durch einen Störterm des Kristalls, physikalisch durch Baufehler oder chemisch durch Fremdatome, z. B. Ag oder Fremdionen S^{2-} entstanden; Neutralisation des Elektrons e^- an der Störstelle durch Ag^+ , das vor- oder nachher als Zwischen-gitterion herandiffundiert ist.

Der Schwarzschild-Effekt tritt auf, wenn die Belichtungszeit entweder extrem kurz (10^{-4} sec) oder extrem lang (10^8 sec) ist. Im ersten Falle bilden sich viele kleine Keime, die z. T. noch unterkritische Größe besitzen (Vorkeime), während im zweiten Falle wenig große Keime von mindestens kritischer Größe entstehen (Vollkeime); kritisch ist die Größe des Entwicklungskeims, wenn sie den Reduktionsvorgang ohne Verzögerung einleitet. In den beiden genannten Fällen ist die photographische Wirkung von Belichtungen gleicher Energie kleiner als bei Belichtungszeiten von 10^{-1} bis 10^{-2} sec. Der Cabannes-Hoffmann-Effekt zeigt den Unterschied der beiden Keimarten an dem kinetischen Verlauf des Entwicklungsvorganges. Im ersten Falle hat er das Kennzeichen der Autokatalyse, weil das Reduktionsmittel aus den Vorkeimen erst Vollkeime bilden muß; im zweiten Falle setzt die Entwicklungsgeschwindigkeit mit großem Wert ein und klingt allmählich ab, weil die Zahl der Vollkeime sinkt und wenig oder gar kein Vorrat an Vorkeimen vorhanden ist. – Beim Herschel-Effekt werden bestehende Vollkeime unter der Wirkung langwelliger Strahlung zu kleineren Keimen dispergiert, wobei keine Änderung der Keimsilbermenge erfolgt. – Beim Clayden- (und Villard-) Effekt werden kurzzeitig entstandene Keime durch langzeitige Nachbelichtung unwirksam, ähnlich wie bei der Solarisation steigende Belichtungen die anfänglich normal wachsende Wirksamkeit der Keime zum Stillstand und schließlich zu mehr oder weniger ausgeprägtem Rückgang bringen. Die Deutung dieser Umkehrerscheinungen ist noch umstritten. – Der Sabattier-Effekt kommt durch das Zusammenwirken von Oberflächen- und Innenkeimen in den Körnern zustande. Es lassen sich Schichten herstellen, die bei normaler Belichtung und Entwicklung in (Korn-)Oberflächen-Entwicklern wenig oder gar keine Schwärzungen und Schwärzungsabstufungen ergeben. Das sind Entwickler, die keinerlei Lösungsmittel für Silberhalogenid enthalten und daher nur die Oberfläche der Körner angreifen können. Entstehen bei diesen Schichten die

Keime nur im Korninneren, so sind Belichtung und Entwicklung wirkungslos, lassen sich aber sofort nachweisen, wenn dem Entwickler Lösungsmittel, wie Natriumthiosulfat, beigelegt werden, weil dann die Innenkeime freigelegt und wirksam werden können. Der *Sabbatier-Effekt* äußert sich an solchen Schichten in folgender Weise: Wird die belichtete Schicht zunächst einige Sekunden mit Oberflächen-Entwickler behandelt, so benetzt sich lediglich die Kornoberfläche mit dem Reduktionsmittel und dieses wird adsorbiert. Bei erneuter Belichtung der ganzen Schicht (im Entwickler) bilden sich nunmehr an den bisher gar nicht oder wenig belichteten Stellen unter der Wirkung des adsorbierten Reduktionsmittels Oberflächenkeime, die zur Entwicklung dieser Körner führen, während die bereits belichteten Körner, die Innenkeime enthalten, für die Entstehung solcher Oberflächenkeime blockiert sind, so daß im ganzen bei Fortsetzung der Entwicklung nach Aufhören der zweiten Belichtung eine Umkehr resultiert, die zu einem Positiv an Stelle des üblichen Negativs führt. Auch mechanischer Druck und die Einwirkung gewisser Dämpfe (z. B. Wasserstoffperoxyd) können unerwartete photographische Effekte hervorrufen. [VB 60]

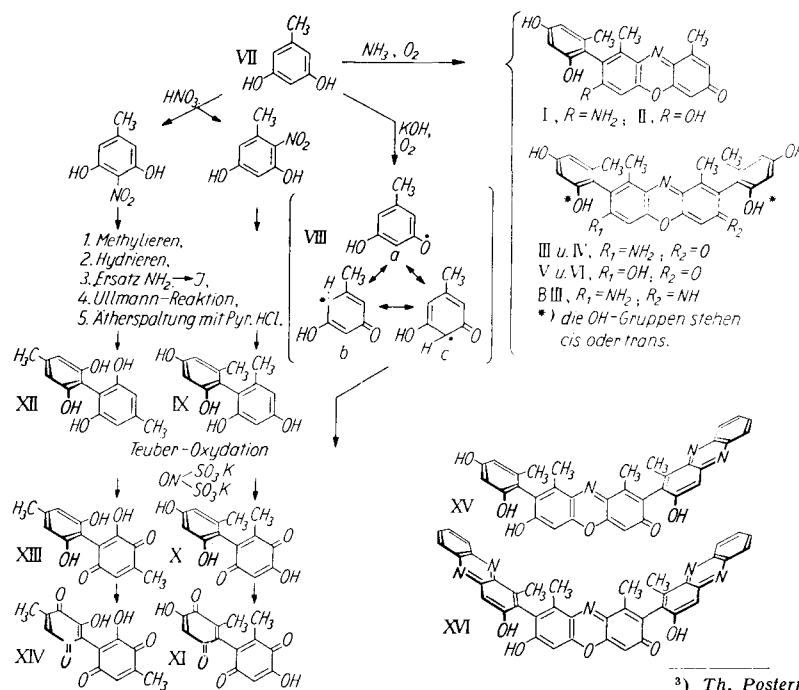
Chemische Gesellschaft Marburg/L.

am 20. Juni 1958

H. MUSSO, Göttingen: Konstitution und Stereochemie der Orcein-Farbstoffe.

Bei der chromatographischen Trennung des Orceins wurden 13 Farbstoffe isoliert, deren Formeln (I–VI, B III)¹⁾ ausschließlich eine solche Verknüpfung der seitenständigen Orcein-Reste am Chromophor erkennen lassen, bei der beide Methyl-Gruppen neben der Verknüpfungsstelle stehen. Da das Orcein bei der Autoxydation von Orcein (VII) in wäßrigem Ammoniak entsteht, kommt diese Verknüpfung sehr wahrscheinlich über eine Dimerisation des Radikals VIIIa–c zustande, und es ist nicht einzusehen, daß von den drei Möglichkeiten allein die sterisch am stärksten behinderte eintritt, und somit fraglich, ob überhaupt alle Komponenten des Gemisches gefunden wurden. Deshalb wurde die Autoxydation des Orceins in wäßrigem Kaliumhydroxyd untersucht und festgestellt, daß dabei die Chinone X und XI entstehen²⁾, aber keine anders verknüpften Chinone wie z. B. XIII und XIV. Also können auch bei der Orceinreaktion nur Farbstoffe mit einer o,o'-Verknüpfung gebildet werden, und es ist eine Sicherheit dafür gegeben, daß bei der Trennung des Orceins keine Komponente übersehen wurde.

Die sichtbaren und UV-Spektren von IX, X und XI setzen sich praktisch additiv aus den Spektren der gegeneinander verdrehten Teilchromophore zusammen, während bei XII, XIII und XIV, in denen sich die Ringe etwas mehr einer ebenen Einstellung nähern



¹⁾ H. Musso, H.-G. Matthies, H. Becken u. H. Krämer, diese Ztschr. 69, 178 [1957]. Hier sind nur die Hauptkomponenten angegeben.
²⁾ H. Musso, Chem. Ber. 91, 349 [1958].

können, die Konjugation in den Spektren an der Diphenylbande bzw. einer langwelligen Verschiebung zu erkennen ist.

Das Dichinon XIV ist identisch mit dem Pilzfarbstoff Phoenicin, der bereits von Posternak³⁾ aus dem Tetramethyläther von XII dargestellt wurde. Die Synthese aus XI durch Oxydation mit Kaliumnitroso-disulfonat⁴⁾ ist besonders einfach und ergiebig.

Die Konstitution der Orcein-Nebenkomponenten VIa und VIB⁵⁾ wird durch die Phenazin-Derivate XV und XVI weiter bestätigt, deren Spektren sich in saurer, neutraler und alkalischer Lösung durch Addition der Spektren von 7-Hydroxy-4,5-dimethyl-phenoxazon und 3-Hydroxy-1-methyl-phenazin ergeben.

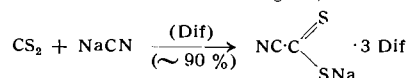
[VB 73]

GDCh-Ortsverband Gießen

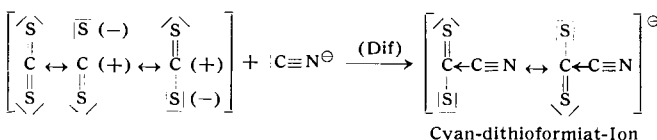
am 24. Juni 1958

G. BÄHR, Wedel/Holst.: Neues aus der Chemie des Schwefelkohlenstoffs.

Schwefelkohlenstoff läßt sich mit dissoziablen Cyaniden in Dimethylformamid (Dif) in guter Ausbeute zu farbigen Salzen der Cyan-dithio-ameisensäure vereinigen⁶⁾:



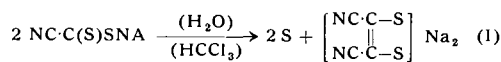
Da weder Quecksilber(II)-cyanid noch wasserfreier Cyanwasserstoff oder Nitrile unter gleichen Bedingungen merklich mit Schwefelkohlenstoff reagieren, scheint die Umsetzung nach ionischem Chemismus zu verlaufen:



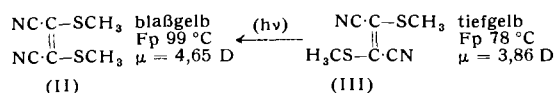
Das in gelb-braunroten Nadeln kristallisierende Natriumsalz und das (weniger stabile) Kaliumsalz enthalten 3 Mol Dimethylformamid; besonders charakteristisch sind die derben, braunen Prismen des schwerlöslichen Tetraäthyl-ammoniumsalzes $[\text{NC-C(S)S}] [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$; dieses kristallisiert wie das braune Thallium(I)-salz lösungsmittelfrei.

Die freie Cyan-dithioameisensäure $[\text{NC-C(S)SH}]$ scheidet sich beim Ansäuern frischer, roter Lösungen der Alkalisalze in fester Form, fast weiß und offenbar polymerisiert (als Zwitterion?) ab; sie löst sich nur in basischen Medien mit der roten Farbe ihres Anions⁷⁾. Ester der Cyan-dithioameisensäure, z. B. der rote, ölige Methylester, bilden sich bei der Umsetzung ihrer Alkalimetall-salze mit Alkyljodid, doch wurden diese Ester auch unter schonendsten Bedingungen nicht rein erhalten.

Lösungen der Alkalimetall-cyan-dithioformiate in Wasser bzw. Chloroform sind nicht beständig: unter spontan verlaufender, kondensierender partieller Entschwefelung⁷⁾ entstehen hierbei gelbe, lösliche Salze des 1,2-Dicyan-äthen-1,2-dithiols (I):



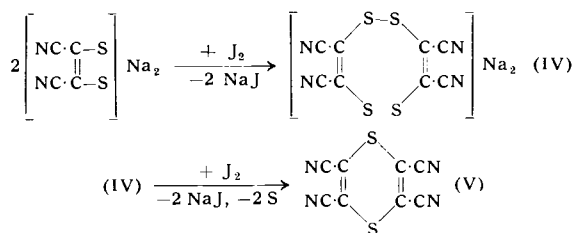
Hieraus erhält man mit Methyljodid das cis-1,2-Dimethyl-mercapto-1,2-dicyan-äthen (II) (blaßgelbe Kristalle, Fp 99–99,5°C, Dipolmoment 4,65 D), während beim ganz entsprechend verlaufenden Spontanzerfall des roten Methylesters die (nicht völlig von (II) freie) tiefer gelbe Transform (III) (Fp 78°C (inkongruent), Dipolmoment 3,86 D) resultiert; (II) und (III) stimmen in Zusammensetzung und Molekülgröße überein:



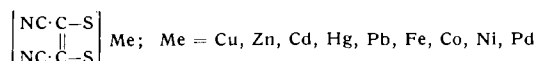
³⁾ Th. Posternak, H. W. Ruelius u. J. Tcherniak, Helv. chim. Acta 36, 2031 [1953].
⁴⁾ H. J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1036 [1953].
⁵⁾ H. Musso, diese Ztschr. 69, 396 [1957].
⁶⁾ G. Bähr u. G. Schleitzer, Chem. Ber. 88, 1771 [1955].
⁷⁾ G. Bähr u. G. Schleitzer, ebenda 90, 438 [1957].

UV-Bestrahlung in siedendem Methanol wandelt (III) in (II) um. Bemerkenswert sind die weiteren Umwandlungen der Alkalisalze des 1.2-Dicyan-äthen-1.2-dithiols:

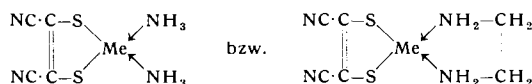
a) Oxydation mit Jod führt über das olivgrüne, als Trihydrat rotorange, disulfidische Salz (IV) zum kristallinen, monomeren, cyclischen 2.3.5.6-Tetracyan-dithiin (V)⁶⁾:



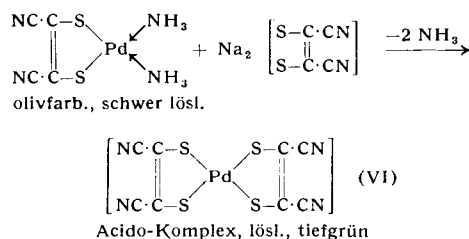
b) Von den zahlreichen, meist tieffarbigen Schwermetallsal-



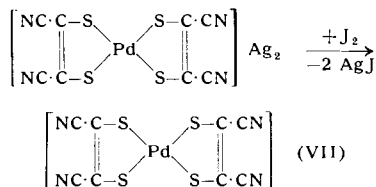
zen^{9, 7)} bilden einige schwerlösliche, zur Reindarstellung geeignete Ammoniakate:



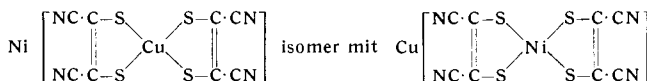
Mit wenigen Ausnahmen lösen sich diese Schwermetallsalze in wäßrigen Lösungen der betreffenden Alkalisalze zu Acidokomplexen^{9, 7)}, von denen viele gut kristallisieren, auf, z. B.:



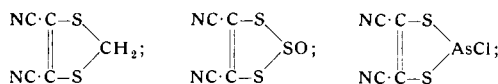
Das Silbersalz des Acidokomplexes (VI) läßt sich mittels Jod zum schwarzbraunen, monomeren Niechtelektrolyten (VII) oxydieren:



Die zum Acidokomplex (VI) gehörige freie Säure wird allerdings nur in Lösung beim Behandeln von (VI)-Lösungen mit der H-Form eines Kationenaustauschers gewonnen; solche Lösungen entwickeln z. B. mit Magnesium Wasserstoff. Auch isomere Schwermetall-Acidokomplexe sind darstellbar, z. B.



e) Schließlich gelingen, ausgehend von geeigneten Salzen des Typs (I), z. B. dem feuerroten Silbersalz, Ringschlußreaktionen mit Halogen-Verbindungen wie Methylenejod¹⁰⁾, Thionylechlorid⁸⁾, Arsenichlorid⁸⁾ u. a.:



Diese monomeren Cyclen unterscheiden sich in ihrer Stabilität, besonders gegenüber hydrolytischen Einflüssen, in charakteristischer Weise. [VB 86]

⁸⁾ G. Bähr u. F. Steiner, unveröffentl.

⁹⁾ G. Bähr u. H. Bieling, unveröffentl.; vgl. auch G. Bähr, G. Schleiter u. H. Bieling, Chem. Techn. 8, 597 [1956].

¹⁰⁾ G. Bähr, unveröffentl.; vgl.⁹⁾.

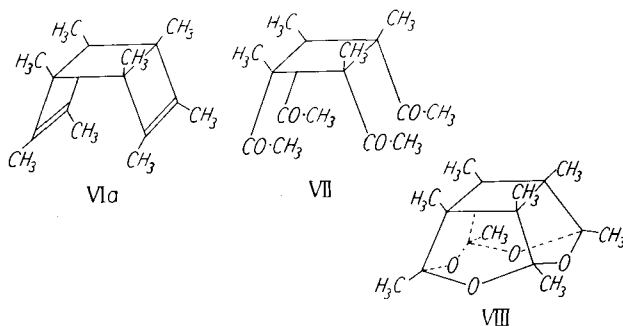
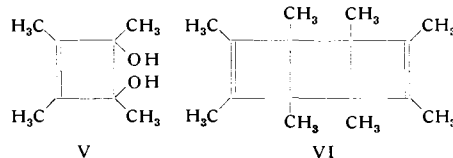
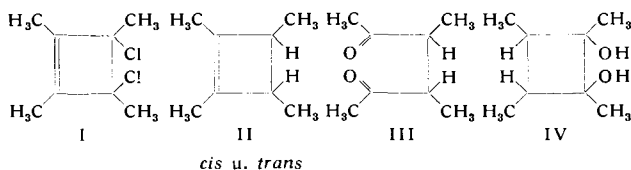
GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 27. Juni 1958

R. CRIEGEE, Karlsruhe: Untersuchungen über Cyclobuten-Derivate.

Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (I) wurde nach Smirnow-Samkow aus Butin-2 und Chlor dargestellt, wobei die Ausbeute durch Verwendung von Borfluorid als Katalysator von 10 auf 50 % erhöht werden konnte. Die aus I mit LiAlH₄ gewinnbaren Tetramethyleyclobutene (II) gaben mit Ozon monomere Ozonide, deren Hydrierung zwei stereoisomere Diketone (III) gibt. In ihrer Konstitution stimmen sie mit dem Diketon überein, das aus I über die Stufen V-IV gewonnen wurde.

Der aus I mit Li-amalgam in Äther erhältliche Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ besitzt die Konstitution VI und ist eis-konfiguriert



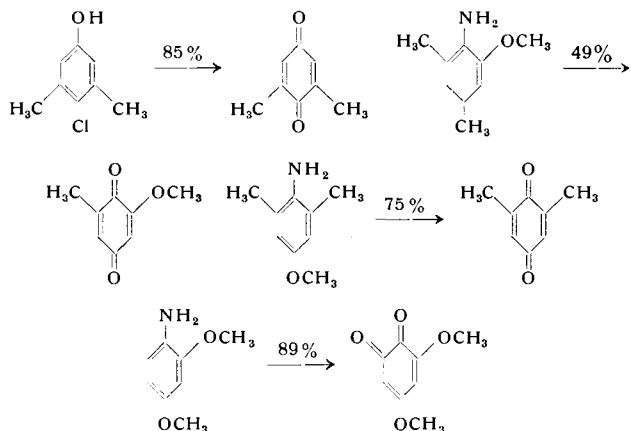
(VIIa). Das ergibt sich aus seinem Dipolmoment (1,42 D) und aus der Tatsache, daß das beim oxydativen Abbau zu erwartende Tetraketon C₁₆H₂₄O₄ (VII) nur als Tetraketal der vermutlichen Formel VIII gewonnen werden konnte. [VB 77]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

12. Juni 1958

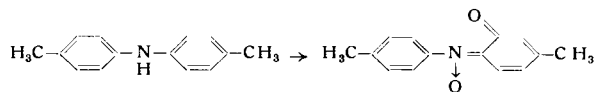
H.-J. TEUBER, Frankfurt/M.: Kalium-nitrosodisulfonat als spezifisches Oxydationsmittel in der organischen Chemie.

Bei der Oxydation einwertiger Phenole und aromatischer Amine mit ON(SO₃K)₂ können p-ständiges Halogen sowie Alkylgruppen eliminiert und Ätherbindungen gespalten werden. Geeignete Amine liefern o-Chinone:

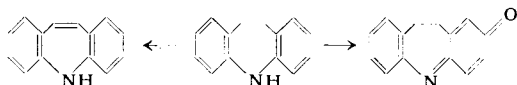


p,p'-Ditolylamin wirkt auf 2 Mol ON(SO₃K)₂ katalytisch zersetzend unter Bildung von N₂O. Mit mehr ON(SO₃K)₂ entsteht

ein o-Chinon-anil mit nitron- oder aminoxyd-artig oxydiertem Stickstoff (M. Hasselbach):

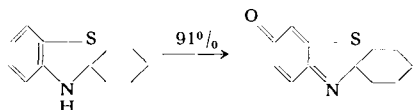


o,o'-Iminodibenzyl wird nicht zum vollaromatischen 7-Ring dehydriert, sondern zum p-Chinonimin oxydiert:



p-Aminoazobenzol geht in die auch mit H_2O_2 erhältliche Azoxy-Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_2$ (Fp 215°C)¹⁾ über, außerdem zu 33 % in ein Diazotierungs- und Kuppelungsprodukt $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7$ vom Fp 186°C .

Die durch Kondensation von o-Amino-thiophenol mit Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon, Cyclopenta-(hexa- oder hepta-)non erhältlichen 2,2-disubstituierten Benzthiazoline²⁾ liefern die entspr. gelben Chinonimine, z. B.:



[VB 71]

Getreidechemiker-Tagung

10. bis 12. Juni 1958 in Detmold

Auf der auch von Ausländern stark besuchten Getreidechemiker-Tagung wurden Referate über allgemeine Getreideprobleme, Enzyme des Getreides, Untersuchungen am Getreideeiweiß, Stärkelforschung und Bäckereiprobleme gehalten. Von den 16 Referaten sei auf folgende hingewiesen:

W. SEIBEL und H. BOLLING, Detmold: Automatische Wasserbestimmung mit „Karl-Fischer-Lösung“ in Getreideprodukten.

Es wurde über die Wasserbestimmung an Weizen, Roggen, Gerste, Mais, Reis, Weizenmehl, Roggenmehl, Teigwaren, Stärke, Brot und Futtermitteln mit Hilfe der „Karl-Fischer-Lösung“ unter Anwendung eines automatisch arbeitenden Titriergerätes, „Autotitrator“ genannt, berichtet. Mit dieser „Dead-Stop-Methode“ werden die Fehler, die bei der visuellen Titration auftreten können, ausgeschaltet. Das Getreide wird mit einem Starmix-Gerät so fein geschrotet, daß das Schrot mindestens zu 90 % durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 1 mm fällt. 0,5 g dieser Substanz werden an die Titrations-Apparatur angeschlossen. Das Ende der Titration wird durch eine Kontroll-Lampe angezeigt. Die erhaltenen Werte wurden mit denen verglichen, die mit dem normalen Verfahren erhalten wurden. Trotz verlängerte Trocknungszeit wird bei Durum-Weizen mit dem normalen Verfahren das vorhandene Wasser nicht quantitativ ausgetrieben, so daß der „Karl-Fischer-Wert“ immer über dem Trockenschrank-Wert liegt. Bei gesundem Vulgare-Weizen besteht keine große Differenz gegenüber der normalen Methode. Bei geschädigtem Material liegt der „Karl-Fischer-Wert“ je nach Schädigungsgrad immer unter dem Wert des normalen Verfahrens, da bei der Trocknung auch andere Substanzen außer Wasser ausgetrieben werden.

E. DREWS, Detmold: Wasserlösliche nichtflüchtige organische Säuren in Mahlprodukten, Teigen und Broten.

Die Isolierung und Identifizierung organischer Säuren aus Mahlprodukten, Teigen und Broten gelingt mit Hilfe von Ionenaustauschern und der Papierechromatographie. Die organischen Säuren wurden durch Ionenaustauscher aus wäßrigen Aufschlämmungen des zu untersuchenden Materials angereichert und die Eluate papierechromatographisch untersucht, wobei zur Identifizierung der einzelnen Komponenten ein saures und ein alkalisches Fließmittel angewendet wurden. Die in Sauerteig, Roggenteig und Roggenbrot in größeren Mengen auftretende Milchsäure wurde weitgehend durch Ionenaustauscher entfernt. Der Äpfelsäure-Gehalt steigt mit der Erhöhung der Ausmahlung bei Roggenmehl an. Die Äpfelsäure macht $\frac{1}{3}$ und mehr des Säuregrades von

¹⁾ B. Valori, Atti Reale Accad. naz. Lincei (5) 23, II, 213 [1914].

²⁾ Die erhaltenen Benzthiazoline vom Fp (in der obigen Reihenfolge) $46,5^\circ\text{C}$, $< 25^\circ\text{C}$ (flüssig), $51,5^\circ\text{C}$, 115°C , $52,5^\circ\text{C}$ sind farblos und nicht, wie von H. P. Lankelma u. P. X. Sharnoff (J. Amer. chem. Soc. 54, 379 [1932]) für das Cyclohexanon-Produkt angegeben, tiefdunkel (blau).

Roggen- und Weizenmehlen aus. Bei Untersuchungen von Teigen wurde außer den erwähnten Säuren noch Milch- und Glykolsäure gefunden. Unterschiede wurden in dem mengenmäßigen Verhältnis der einzelnen Säuren zueinander zwischen der Hefe- und der Sauerteigführung festgestellt. An niedermolekularen nicht-flüchtigen organischen Säuren findet man Äpfel-, Citronen-, Bernstein- und Fumarsäure in den Mehlen.

W. FRANKE, Köln: Pflanzliche Fettsäure-dehydrasen unter besonderer Berücksichtigung der Gerste.

Die in Pflanzensamen vorkommenden Dehydrasen der höheren Fettsäuren können leicht mit der Thunberg-Methodik mit Acceptor-Farbstoffen hohen Redoxpotentials nachgewiesen werden. Die Fettsäure-dehydrasen in Phosphatextrakten der Gerste und der Erdnuß wurden näher geprüft, ihre Trennung und Anreicherung versucht. Grundsätzliche Unterschiede in den Eigenschaften der Enzyme beider Vorkommen wurden nicht beobachtet. Die in Gerste und anderen Samen angenommene „Lipodehydase“ wurde als aus Oleat- und Linolat-dehydase bestehend erkannt. Eine besondere Linolenat-dehydase existiert nicht. In der Gerste wurde ein zwischen Dehydase und Farbstoffacceptor geschaltetes Überträgerenzym festgestellt. Die Stearat-dehydase benötigt zu ihrer Wirkung Codehydase I. Sie dehydriert bevorzugt höhere gesättigte Fettsäuren. Linolat-dehydase und Lipoxydase wirken in der Zelle möglicherweise zusammen.

A. H. BLOKSMA, Wageningen (Holland): Die Bedeutung von Thiol- und Disulfid-Gruppen im Kleber für die Backfähigkeit.

Die im Kleber des Mehles vorkommenden Thiol- und Disulfid-Gruppen wurden durch amperometrische Titration bestimmt. Mehl enthält etwa 0,40 Thiol- und 7,5 Disulfid-Gruppen je 1000 Stickstoff-Atome. Im Kleber wurden 0,15 Thiol- und 7 Disulfid-Gruppen ermittelt. Durch stärkere Dosierungen oxydierender Mehlbehandlungsmittel wurde keine Senkung des Thiol-Gehaltes im Kleber gefunden. Die Wirkung des Mehlbehandlungsmittels kann nicht auf einer Zunahme der Anzahl Disulfid-Bindungen durch Oxydationen von Thiol-Gruppen beruhen. [VB 66]

Chemisch-technische Fortschritte im Druckereigewerbe

Vom 3. bis 16. Mai 1958 fand in Düsseldorf die dritte internationale Fachmesse für Druck und Papier (DRUPA) statt. Auf einer Fläche von 72000 qm zeigten 688 Aussteller, davon 190 ausländische, ihre Erzeugnisse auf dem Gebiet der Druckmaschinen, -papiere, -farben, der reproduktionstechnischen Einrichtungen, der Stereotypie, Galvanoplastik und der Druckverfahren. Bei diesen trat unter den bekannten Verfahren des Hoch-, Flach- und Tiefdrucks auch der Siebdruck in Erscheinung. Die Bedeutung der Ausstellung geht allein daraus hervor, daß der Wert der in Westdeutschland hergestellten graphischen Erzeugnisse im Jahre 1956 nahezu 2,5 Milliarden erreichte.

Die Querverbindungen zur angewandten Chemie, nicht nur im graphischen Gewerbe selbst sondern auch in der Zulieferindustrie, sind außerordentlich vielseitig.

Bei der Herstellung von Hochdruckformen gewinnen die zwangsläufigen Ätzverfahren an Bedeutung. Die Verfahren nach Dow (DOW-Chemical Co.) und Dirats Lithotex sind dadurch gekennzeichnet, daß der als Ätzflüssigkeit verwendeten Salpetersäure organische Substanzen als Filmbildner beigemischt sind. Diese Ätzemulsionen enthalten neben der Ätzsäure gesättigte Carbonsäuren mit 5–26 C-Atomen¹⁾ oder Ester der Sulfobernsteinsäure mit einem aliphatischen Alkohol von 4–12 C-Atomen oder ein Alkalisalz dieser Ester evtl. zusammen mit Diäthylbenzol²⁾ unter Zusatz eines Verdickungsmittels Gummi arabicum, Dextrin, Methylcellulose u. a. m.³⁾ oder Ester einer aliphatischen Säure mit 12–18 C-Atomen mit einem mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 2–6 C-Atomen⁴⁾. Nach dem Elferschen Tonätzverfahren wird die manuelle Ätzretusche durch elektrolytisches Aufbügeln einer Metallmaske vermieden. Auch das elektrolytische Ätzen von Zink mit der Klischee-Ätzmaschine (M. J. Wolf, Paris) wurde vorgeführt. Die ätztechnischen Eigenschaften des hiesigen landes meist verwendeten Zinkmetalls konnten durch Zinklegierungen mit Magnesium an Stelle des bisher üblichen Blei-Antimon-zuschlages verbessert werden. Diese Zinklegierung (Groove & Welter, Neuß), die insbes. als Ersatz für Magnesium-Ätzmetall bei dem Schnellätzverfahren entwickelt wurde, zeichnet sich durch extrem feinkörnige Struktur aus. Die bei Magnesium häufig auftretende

¹⁾ DBP.-Anm. D 14423 IV a/15 b vom 12. 4. 1956.

²⁾ DAS 1031807.

³⁾ DAS 1031808.

⁴⁾ DAS 1031806.

interkristalline Korrosion wird vermieden; im Gegensatz zu den bisherigen Zinklegierungen, die nach kurzzeitiger Erhitzung bereits bei Temperaturen über 150 °C merkliche Rekristallisation zeigen, liegt hier die Rekristallisationstemperatur etwa bei 220 °C. Die Vickershärte des neuen Zinkzmetalls ist durch die Menge des Magnesiumzusatzes von 50 auf 60 bis 70 kp-mm⁻² zu steigern. Hieraus ergibt sich eine höhere Verschleißfestigkeit.

Als lichtempfindliche Kopierschichten werden bei der Herstellung von Druckformen wässrige kolloide Lösungen von Fischleim, Schellack, Gummi arabicum, Polyvinylalkohol usw. mit Bichromaten als Sensibilisierungsmittel verwendet. Infolge der Dunkelreaktion und des Nachbelichtungseffektes müssen diese Schichten unmittelbar nach dem Auftrag kopiert und entwickelt werden. An Stelle der Bichromate werden neuerdings organische Substanzen wie Diazo-, Diazido-, Nitrothiophen- und ähnliche Verbindungen eingesetzt. Man erhält dabei Schichten, die die vorgenannten Reaktionen nicht aufweisen und daher beliebig lagerfähig sind. Gewisse als Ätzreserve für chemigraphische Zwecke dienende Kopierschichten enthalten neuerdings überhaupt kein Sensibilisierungsmittel sondern sind auf Lösungen von Kunststoffen (z. B. Zimtsäureester des Polyvinylalkohols), die an sich lichtempfindlich sind, aufgebaut, da sie durch Lichtpolymerisation ihre Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln verlieren.

Für den Flachdruck werden neben der noch häufig verwendeten Zinkplatte in zunehmendem Maße Aluminiumplatten, und zwar sowohl aufgeraut (gekörnt) als auch anodisiert bzw. eloxiert eingesetzt. Diese Platten bieten dem Offsetdrucker den Vorteil, mit einer geringeren Wasserführung auszukommen und damit das Emulgieren von Druckfarbe und Feuchtwasser, das zu Trockenschwierigkeiten oder zum Verderben der Druckplatte führen kann, zu vermeiden. Durch die chemische Verkupferung der bildtragenden Bereiche dieser Druckplatte können die drucktechnischen Eigenschaften weiter verbessert werden.

Bei den Mehrmetallplatten für Flachdruckzwecke sei neben der chemisch verkupferten Aluminiumplatte, bei der Aluminium die wasserführende und Kupfer die farbführende Schicht ist, auch auf Stahl und Chrom als wasserführende Metalle, kombiniert mit Kupfer, hingewiesen. Während bei den zuletzt genannten Metallen eine galvanische Regenerierung notwendig ist, entfällt dies bei der sogenannten Einmalplatte, die, wie der Name sagt, nur einmal verwendet wird. Sie besteht aus billigem Schwarzblech, das verkupfert und verchromt wird. Die Mehrmetallplatten zeichnen sich besonders durch hohe Verschleißfestigkeit bei verminderter Wasserführung aus.

Während für Flachdruckplatten sich Kunststoffe bisher nicht durchsetzen konnten, ist dies für Hochdruckformen in zunehmendem Maße der Fall. Bei der Vervielfältigung von Hochdruckformen wird zunächst eine aus Phenoplast bestehende Mater hergestellt, mit der im Prägeverfahren eine Kunststoffhochdruckform, meist aus Polyvinylchlorid, unter Hitze und Druck gewonnen werden kann. Vom Institut der Deutschen Gesellschaft für Forschung im graphischen Gewerbe wurde die in Zusammenarbeit mit der Fa. Körting, Grassau, vorangetriebene Hochfrequenzheizung von

Kunststoffhochdruckformen gezeigt. Bei diesem Verfahren wird eine Metallform als Original, von der eine Abprägung gewonnen werden kann, vorausgesetzt. Dagegen können nach einem Verfahren vom Institut der Deutschen Gesellschaft für Forschung im graphischen Gewerbe Originalhochdruckformen aus Nylon hergestellt werden. Dies ist dadurch möglich, daß die verwendeten Polyamidfolien, die nach einem besonderen Verfahren der BASF hergestellt werden, im Tauchverfahren sensibilisiert werden können. Bei der Kopie eines Rasternegativs wird das vom Licht getroffene Polyamid unlöslich, so daß nach dem Einwickeln ein für den Hochdruck geeignetes Relief entsteht. Zunehmende Verwendung von Kunststoffen ist auch bei den Farbauftragswalzen in Druckmaschinen festzustellen. Hier treten an Stelle von Gelatine oder Naturkautschuk Walzenmassen aus Polyurethan und Polyvinylchlorid auf. Auch für Stege und Blindmaterial wird sowohl Polystyrol als auch Hart-PVC verwendet. In größter Menge dürften Kunststoffe jedoch in Form von Kunstharz- und Polyacrylester-Dispersionen (Acronal) für die Papierbeschichtung gebraucht werden. Auf die buchbinderische Klebung von Papier durch Kunststoff sei hingewiesen⁵⁾.

Erhebliche Mengen von Kunstharzen werden auf dem Gebiet der Druckfarben eingesetzt. Hier wirkt sich einmal der Wunsch nach höherem Glanz, der auch auf dem Gebiet von Kunstdruckpapier festzustellen ist, aus. Dazu kommen die aus der Steigerung der Druckgeschwindigkeit sich ergebenden Anforderungen. Wenn dies auf der DRUPA auch nicht so offensichtlich in Erscheinung trat, so soll doch auf die Entwicklung zum Schluß hingewiesen werden.

Die in den USA bekannten, sogenannten heat-set-Farben, Hochdruckfarben, die durch Hitzeeinwirkung in schnelllaufenden Rotationsmaschinen trocknen, werden auch bei uns verwendet. Das Bindemittel besteht aus Harz und Mineralöl (Kp 200–270 °C). Mit diesen Druckfarben, wie sie beispielsweise beim Druck der LIFE Anwendung finden, kann eine Druckgeschwindigkeit von 3–400 U/min erreicht werden. Bei den im Ausland ebenfalls verwendeten steam-set Farben wird eine Harzlösung verwendet, bei der durch Feuchtigkeitseinwirkung das Harz ausfällt und das Druckfarbepigment fixiert. Als Harz werden Malein- oder Fumarsäure-Harze in Diäthylglykol-Lösung verwendet⁶⁾ oder Melaminformaldehyd-Harze⁷⁾.

[VB 91]

⁵⁾ Vgl. O. Jordan, *Kunststoffe* 12, 451 [1951].

⁶⁾ AP. 2244103 vom 3. 6. 1941.

⁷⁾ AP. 2313328 vom 9. 3. 1943.

Berichtigung

Im Bericht über die Quantometertagung (70, 344 [1958]) muß es im Referat über den Vortrag M. Nordmeyer (S. 345, rechte Spalte, ab Zeile 22) heißen: Auswandern der Lichtquelle aus dem abgebildeten Leuchtfeld hat zur Folge, daß völlige Dunkelheit in der Apertur des Spektrographen herrscht.

M. Nordmeyer [VB 92]

Rundschau

Mehr Helium aus Naturgas läßt sich nach einem von den *Bell Telephone Laboratories* entwickelten Verfahren gewinnen. Das Gasgemisch wird bei 400 °C und einem Druck von 1000 at um Glaskapillaren von 0,05 mm Durchmesser und 0,005 mm Wandstärke geleitet, wobei das Helium ins Innere der Kapillaren diffundiert. Mit einer 1,5 m³ großen Kapillaren-Zelle lassen sich aus einem 1 % He enthaltenden Naturgas an einem Tag 2700 m³ des Edelgases gewinnen. (*Nature* [London] 181, 1639 [1958]). —Hg. (Rd 317)

Zwischen Aschegehalt und Radioaktivität von Pflanzen besteht nach E. Gorham die empirische Beziehung

$$\text{Radioaktivität} \sim 1/(\text{Aschegehalt})^{2,04}$$

Die Radioaktivität ist seit 1947 in aschearmen Pflanzen (Asche 2 % der Trockensubstanz) auf etwa das 50-fache angestiegen, in aschereichen (15 %) Sorten dagegen nur auf das 2-fache. (*Nature* [London] 181, 1523 [1958]). —Hg. (Rd 290)

Ein qualitativer Nachweis für Uran und Thorium, der auf der Farbreaktion dieser Elemente mit 3-(2-Arsenophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure (Arsenazo) beruht, wird von J. S. Fritz und E. C. Bradford empfohlen. Thorium gibt bei pH 8 ± 0,5 mit dem Reagens eine violette Färbung, die es gestattet, noch 5 µg Th bei einer Verdünnung von 1:500000 zu erkennen. Bei Anwesenheit von Äthylendiamin-tetraessigsäure reagieren von 42 Metallen außer Th nur Be, Cr(III) und U(VI); es stören Fluorid, Oxalat, Silicat, Wolframat, Vanadat und Borat; Phosphat ver-

rüngert die Empfindlichkeit. U(VI) gibt mit Arsenazo eine blaue Färbung von ähnlicher Empfindlichkeit und kann deshalb in gleicher Weise nachgewiesen werden wie Th. Die dabei durch Th bedingte Störung kann ausgeschaltet und der Nachweis damit fast spezifisch gemacht werden, wenn man zunächst U(VI) als Diäthylthiocarbaminat mit Benzol bei pH 1 bis 5 aus Äthylendiamin-tetraessigsäure-haltiger Lösung extrahiert und den Abdampfdruckstand prüft. Ag, Bi, Co, Cu, die bei dieser Arbeitsweise u. a. das U begleiten, lassen sich maskieren. (*Analytic. Chem.* 30, 1021 [1958]). —Bd. (Rd 313)

Das Kälteverhalten von Siliconölen (Dimethyl-polysiloxane) untersuchte W. Weber. Die Viscosität der Silicone betrug bei 20 °C 3,8–32000 cP. Die niedrigviscosen erstarren allmählich. Bis –120 °C und Schubspannungen von 2,10 Dyn/cm² findet *Newton*-sches Fließen statt. Die Öle mit Viscositäten > 1000 cP weisen scharfe Erstarrungspunkte (unterhalb –40 °C) auf (kein *Newton*-sches Fließen bei > 10³ Dyn/cm²). Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität wird im Bereich + 100 °C bis –20 °C durch die Gleichung $\eta = A \exp(B/T)$ wiedergegeben, wobei A und B Konstanten sind. (*Rheologica Acta* 1, 63 [1958]). —Ma. (Rd 307)

Die Verwendung der Perchlorylfluorid-Wasserstoff-Flamme in der Flammenphotometrie schlagen G. E. Schmauch und E. J. Serfass vor. ClO₃F, ein farbloses, nicht korrodierendes Gas von charakteristischem süßlichem Geruch, kann unter Druck verflüssigt