

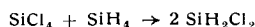
### Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen\*)

Von Dr. W. SUNDERMEYER und Prof. Dr. O. GLEMSE  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Reaktionen, bei denen ein bei höheren Temperaturen flüchtiges Metallhalogenid, z. B.  $\text{AlCl}_3$ , Verwendung findet, werden meist kontinuierlich in den Druckgefäßen oder Lösungsmitteln ausgeführt. Die katalytischen Eigenschaften gehen nicht verloren, wenn man diese Halogenide in einer Schmelze bindet und somit bei Normaldruck kontinuierlich arbeitet.

## II. Mitteilung: Darstellung einfacher und substituierter Chlorsilane

Die Chlorsilane  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiHCl}_3$  kann man aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{HCl}$  mit Aluminiumchlorid im Bombenrohr<sup>1)</sup> oder durch Koproportionierung aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  mit Aluminiumchlorid bei 300 °C und unter Druck<sup>2)</sup> z. B. nach



gewinnen. Durch Einleiten von  $\text{SiCl}_4$  in eine eutektische Schmelze von  $\text{LiCl-KCl}$ , in der  $\text{LiH}$  gelöst ist, kann eine direkte und kontinuierliche Hydrierung zu Chlorsilanen erreicht werden<sup>3, 4</sup>). Die Umsetzung von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{HCl}$ , wie die Koproportionierung von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{SiCl}_4$  gelingen einfacher, schneller und mit besserer Ausbeute in einer Schmelze von  $\text{LiCl-AlCl}_3$ .

Die Darstellung der Chlorsilane wird am Beispiel des  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  beschrieben. In eine eutektische Schmelze von  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$  mit einem Überschuß von 10%  $\text{LiCl}$  leitet man bei  $120-130^\circ\text{C}$  ein stöchiometrisches Gemisch von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HCl}$  mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa  $10\text{ l/h ein}^5$ ). Das in der Schmelze nach

$$\text{SiH}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiH}_3\text{Cl} + \text{H}_2$$


gebildete  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  wird mit den weiter noch vorhandenen und entstandenen Produkten kondensiert und anschließend erneut, insgesamt 4 mal, durch die Schmelze geleitet. Ergebnis: Ausgangsprodukte 4,8 g  $\text{SiH}_4$  und 5,48 g  $\text{HCl}$ . Gef. 8,0 g  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (80 %) und 2,1 g  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (14 % des eingesetzten  $\text{SiH}_4$ ). Beim einmaligen Durchsatz von 2,94 g  $\text{SiH}_4$  und 2,82 g  $\text{HCl}$  durch die auf 250–300 °C erhitzte Schmelze reagierten 30 % des  $\text{SiH}_4$  zu  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ , 10 % zu  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 30 % zu  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$ , während 30 %  $\text{SiH}_4$  sich nicht umsetzten. Eine geringe Abscheidung von Si an der Wand des Reaktionsgefäßes war festzustellen.

Das neue Verfahren erlaubt eine kontinuierliche Arbeitsweise. Außer den Chloriden sind auch die Bromide und Jodide darzustellen, oder Verbindungen wie  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ <sup>2</sup> u. a. m. zu halogenieren.

Eingegangen am 8. August 1958

### III. Mitteilung: Darstellung organischer Verbindungen

Die Halogenierung organischer Verbindungen (Darstellung von Brombenzol u. a. m.) wie die Kohlenwasserstoffsynthese nach *Friedel-Crafts* ist in der Salzsämelze möglich. Beispielsweise wurde

für die Darstellung von Äthylbenzol eine äquimolare Menge Benzol (40 g) und Äthylchlorid (24,8 g) dampfförmig langsam durch die auf 150–160°C gehaltene Schmelze von  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$  (Zusammensetzung wie oben) geleitet. Erhalten wurden 24,5 g Äthylbenzol, während 21,2 g Benzol und 9,3 g Äthylchlorid unverändert blieben. Das entspricht einem Umsatz von 47% (bezogen auf eingesetztes Benzol), bzw. einer Ausbeute von 96% (bezogen auf verbrauchtes Benzol).

Herrn Dr. Gillette, European Research Associates Brüssel, danken wir für Gewährung eines Stipendiums.

Eingegangen am 17. September 1958 [Z 666]

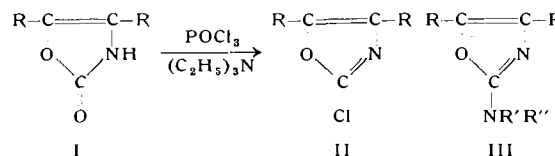
\*) 1. Mitteilung, diese Ztschr. 70, 625 [1958]. — <sup>1)</sup> A. Stock u. C. Somieski, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 695 [1919]. — <sup>2)</sup> H. Clasen, diese Ztschr. 70, 180 [1958]. — <sup>3)</sup> W. Sundermeyer u. O. Glemser, diese Ztschr. 70, 625 [1958]. — <sup>4)</sup> Da die früher mitgeteilte Methode zur Darstellung von Chlorsilanen aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HCHO}$  (Z. anorg. allg. Chem. 275, 260 [1954]) schlecht zu reproduzieren ist, haben wir erneut Untersuchungen angestellt. Hierbei wird in Kürze berichtet. — <sup>5)</sup> Blasengröße ca. 4–6 mm, Verweilzeit des Gasgemisches in der Schmelze ca. 1 bis 2 sec.

## Synthese und Reaktionen der 2-Chlor-oxazole

Von Doz. Dr. R. GOMPPER  
und Dipl.-Chem. F. EFFENBERGER

*Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie  
der T. H. Stuttgart*

Es ist uns gelungen, aus Oxazolonen-(2)<sup>1)</sup> (I) erstmals 2-Chlor-oxazole (II) in guten Ausbeuten herzustellen:



Das Chlor in II ist wie in Imidechloriden sehr reaktionsfähig: Die Umsetzung mit Alkoholen führt momentan zu 2-Alkoxy-oxazolen, fast ebenso rasch entstehen mit prim. und sek. Aminen N-substituierte 2-Amino-oxazole (III). Auch mit den Alkalimetallsalzen aktivierter Methylen-Verbindungen gelingt der Austausch des Chlors. — Die 2-Amino-oxazole (III: R = Aryl) zeichnen sich durch kräftige blaue Fluoreszenz aus.

Durch Quaternierung der 2-Chlor-oxazole und anschließende Umsetzung der quartären Salze mit prim. Aminen gelangt man zu 2-Imino-oxazolininen, die auch ausgehend von N-Alkyl-oxazolthionen-(2)<sup>2</sup> oder quartären Salzen der 2-Methylmercapto-oxazole zugänglich sind. Durch Vergleich der UV-Spektren läßt sich zeigen, daß den 2-Amino-oxazolen ( $R' = H$ ) die Struktur III zukommt.

Eingegangen am 22. September 1958 [Z 672]

<sup>1</sup>) R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1748 [1956]. — <sup>2</sup>) R. Gompper, ebenda 89, 1762 [1956].

## Versammlungsberichte

## Bunsen-Tagung 1958

**15. bis 18. Mai 1958 in Würzburg**

Aus den Einzel-Vorträgen:

A. MÜNSTER und K. SAGEL, Frankfurt/M.: *Entmischung und kritischer Punkt in flüssigen und festen Gemischen.*

Zur Prüfung der Anwendbarkeit des Gittermodells auf feste Lösungen wurden die neu bestimmten thermodynamischen Funktionen und Entmischungstemperaturen des Systems Al/Zn quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, daß, obwohl die im allgemeinen für das Gittermodell geltenden Voraussetzungen weitgehend erfüllt sind, es wegen der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie nicht möglich ist, das betrachtete Zustandsgebiet des Systems Al/Zn in konsistenter Weise mit Hilfe des Gittermodells quantitativ zu beschreiben. Nach allgemeinen Bemerkungen über den Verlauf der Entmischungskurven und das Wesen des kritischen Punktes (im Sinne der statistischen Theorie der Materie) wurden daher die bisherigen experimentellen Ergebnisse für fluide und feste Lösungen verglichen. Während bei den flüssigen Systemen (unpolar/unpolar, polar/unpolar, polar/polar), abgesehen von der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes, in der die Entmischungskurven horizontal verlaufen, das von

van Laar und Guggenheim aufgestellte kubische Gesetz weitgehend erfüllt ist, zeigen die Entmischungskurven der Systeme Al/Zn, Au/Ni und Au/Pt nur für ein sehr geringes Konzentrationsintervall einen kubischen Verlauf. Der von dem für flüssige Lösungen völlig abweichende Verlauf der festen Systeme wird auf den Unterschied der molekularen Strukturen von fluiden und kristallinen Phasen zurückgeführt. Diese tiefgehenden Unterschiede lassen es daher keineswegs als selbstverständlich erscheinen, daß auch bei festen Lösungen ebensolche kritischen Opaleszenzeffekte auftreten wie bei den flüssigen. Die erstmalig im System Al/Zn gefundene zunehmende Röntgenstreuung in der Nähe der kritischen Temperatur ist jedoch mit den Lichtoptischen Effekten in guter Übereinstimmung. Die hier festgestellten Korrelationsreichweiten schließen sich in der Größenordnung vernünftig an die lichtoptischen Werte an. Auch die Konzentrationsabhängigkeit ist sehr ähnlich der bei flüssigen Gemischen lichtoptisch gefundenen. Während eine theoretische Erklärung für die beobachteten Gesetzmöglichkeiten bei flüssigen Gemischen noch nicht gegeben werden kann, sind einige der für feste Lösungen erhaltenen Ergebnisse im Einklang mit Folgerungen aus der Theorie des Gittermodells. Der Nachweis der kritischen Opaleszenz in festen Lösungen zeigt aber auch, daß die Natur des kritischen Punktes nicht verschieden sein kann.

H. KNÜPPEL, F. OETERS, H. GRUSS, Dortmund, und W. OElsen, Clausthal: Das Phosphor-Sauerstoff-Gleichgewicht zwischen flüssigem Eisen und kalkgesättigten Phosphat-Schlacken.

Bei der Entphosphorung des Stahles im Thomaskonverter arbeitet man im allgemeinen mit kalkgesättigten Schlacken.

Es wurden Gleichgewichtsschmelzen bei 1600 °C in einem Tiegel aus reinem Calciumoxyd, der die Kalksättigung der Schlacke besorgt, ausgeführt. Zwischen einer phosphor- und sauerstoffhaltigen Eisenschmelze und einer kalkgesättigten Phosphat-Schlacke liegt bei konstanter Temperatur ein unvariantes Gleichgewicht vor. Die Abhängigkeit des Phosphor- und Sauerstoff-Gehaltes im Bad vom Eisengehalt der Schlacke zwischen Null und 60 % FeO wurde gemessen, und zwar im reinen System  $\text{CaO-FeO-P}_2\text{O}_5$  sowie bei Zusatz von 4 %  $\text{SiO}_2$  bzw. 4 %  $\text{SiO}_2 + 4$  %  $\text{MnO}$ . Solange die Schlacke kalkgesättigt ist, hängen der Phosphor- und Sauerstoff-Gehalt des Bades nur vom Eisengehalt der Schlacke, nicht aber von der Art der Zusätze ab. Die von W. Oelsen vorausgesagten positiven Abweichungen der Aktivitäten FeO und  $\text{P}_2\text{O}_5$  vom Raoult'schen Gesetz wurden bestätigt und die Aktivitäten berechnet.

Anhand von Mikroschliffen werden die Ausscheidungsvorgänge beim Erstarren der Schlacke gedeutet. Das Phosphat wird als Tetracalciumphosphat ausgeschieden.

Vergleiche mit Thomasschlacken zeigten, daß diese vielfach mehr Kalk enthalten als der Sättigung entspricht. Dieser Kalk löst sich nicht mehr auf.

R. SUHRMANN, G. WEDLER und G. KRÜGER, Hannover: Über die Elektronenbeanspruchung bei der Chemisorption des Benzols an Nickel bei tiefen Temperaturen.

Bei der Chemisorption von Benzol an durchsichtigen, im Hochvakuum aufgedampften Nickel-Filmen bei 90 °K werden der elektrische Widerstand und die lichtelektrische Empfindlichkeit des Films vergrößert. Metallelektroden werden also in Richtung der adsorbierten Molekeln beansprucht und die Elektronen der Benzol-Molekeln nach der Metalloberfläche zu verlagert, was auf eine kovalente Bindung der Molekeln am Nickelfilm schließen läßt. Die Abhängigkeit des Widerstandes und der photoelektrischen Empfindlichkeit der Filmoberfläche von ihrer Besetzung mit Benzol-Molekeln läßt erkennen, wann die Monoschicht erreicht wird. Aus der Anzahl der adsorbierten Benzol-Molekeln und der Größe der Widerstandsänderung wird die Zahl der Benzol-Elektronen berechnet, die mit dem Elektronengas des Nickel-Films in Wechselwirkung treten.

G. M. SCHWAB, J. BLOCK, W. LEITENBERGER, O. JENKER und H. KRAL, München: Der kinetische Isotopie-Effekt einiger katalytischer Gasreaktionen.

1. Dehydratation und Deuterium-Austausch des Di-deuteroalkohols  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ .

a) In homogener Phase ist die Dehydratation des  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von Folgereaktionen begleitet, bei denen das ursprünglich gebildete  $\text{CH}_2\text{CD}_2$  im großen Überschuß der vorhandenen Säure in einfach deuteriertes Äthylen und gleichzeitig mit der 1,6-fachen Geschwindigkeit in  $\text{C}_2\text{H}_4$  verwandelt wird. Dieser Deuterium-Austausch ist abhängig von der Säurestärke und der Anionenkonzentration (Salzzusatz). Seine Aktivierungsenergie beträgt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6,4 kcal/Mol und in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  4,9 kcal/Mol.

b) Die heterogen-katalytische Wasserabspaltung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Crackkontakten vollzieht sich unabhängig vom Katalysatortyp überwiegend (75–85 %) an beiden C-Atomen der Alkohol-Molekel. Die katalytische Aktivität zur Wasserabspaltung ist nicht für alle untersuchten Festkörper mit einer solchen für den Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser verbunden und vice versa.

2. Dehydrierung deuterierter Ameisensäuren.

a) Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten bei der Dehydrierung der verschiedenen Ameisensäuren  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOOD}$ ,  $\text{DCOOH}$  und  $\text{DCOOD}$  an Silber, die Kinetik der Reaktion bei kleineren Drucken ( $10^{-3}$  bis 10 Torr) und die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Isotopie-Effektes geben ein Bild vom Mechanismus der Reaktion. Danach genießt weder der Carbonyl- noch der Carboxyl-Wasserstoff eine wesentliche Bevorzugung in der Reaktionsgeschwindigkeit.

b) Der Vergleich zwischen den kinetischen Isotopie-Effekten und den Ionisierungspotentialen der Ameisensäuren läßt darüber entscheiden, ob – wie vielfach behauptet – lediglich Elektronenübergänge geschwindigkeitsbestimmend wirken oder nicht vielmehr die Schwingungszustände der beteiligten Bindungen wesentlich sind.

G. CZERLINSKI und M. EIGEN, Göttingen: Eine Temperatursprungmethode zur Untersuchung sehr schnell verlaufender, komplexer Lösungsreaktionen.

Mit Hilfe kurzzeitiger Hochspannungsimpulse lassen sich in elektrisch leitenden Systemen (Elektrolytlösungen) Temperatursprünge sehr hoher Flankensteilheit erzeugen. Ein anwesendes Reaktionssystem ändert durch den Temperatursprung seine Gleichgewichtslage. Chemische Relaxationsvorgänge können auf diese Weise beobachtet werden.

Es wurde eine Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe in wässrigen Elektrolytlösungen innerhalb von ca.  $10^{-6}$  sec Temperatursprünge von 10 °C erzeugt werden. Mittels einer Differential-Multiplieranordnung lassen sich kurzzeitige Absorptionsänderungen des Reaktionssystems als Relaxationsspektren oszillographisch registrieren. Mit Hilfe dieser Methode wurden Reaktionsgeschwindigkeiten von  $\text{pH-}$  sowie Metall-Indikatoren gemessen. Die Bildung von Metallkomplexen geschieht langsamer als die Einstellung protolytischer Gleichgewichte von  $\text{pH-Indikatoren}$ , für die – in Übereinstimmung mit anderen schwachen Säuren und Basen – Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten der Größenordnung  $10^{10}$  l/mol sec gefunden wurden.

H. PFISTERER, A. POLITYCKI und E. FUCHS, Karlsruhe: Zur Natur von Passivschichten auf dünnen Nickel-Filmen.

Elektrolytisch hergestellte, extrem dünne Nickel-Schichten, die durch Chromsäure von einer Kupfer-Unterlage abgetrennt und dabei passiviert wurden, zeigen im Elektronenbeugungsbild neben den Interferenzen des metallischen Nickels das Diagramm von NiO. Mit Hilfe der Feinbereichsbeugung kann man erkennen, daß das Oxyd teilweise orientiert aufgewachsen ist.

Zur Bestimmung des nach der Passivierung im Film verbleibenden Restmetalles wurde die Ausgangsschichtdicke schrittweise verringert. Selbst 20 Å dünne Filme waren nach der Chromsäure-Behandlung nicht vollständig durchoxydiert. Durch photometrische Auswertung von Simultanbeugungsaufnahmen verschiedener Präparate ließ sich abschätzen, daß dies erst der Fall sein wird, wenn der Film dünner als 17 Å ist. Da auf der anderen Seite des Films ebenfalls eine Oxydbelegung vorhanden sein muß, dürfte die Passivschicht höchstens 10 Å dick sein.

EBERHARD KLEIN, Leverkusen: Die Form des entwickelten Silbers<sup>1)</sup>.

Bei jeder Art der photographischen Entwicklung zerfällt der ursprüngliche Halogensilberkristall in kleine Silberaggregate; diese sind kristallin und besitzen die Dichte des makroskopischen Silbers. Die Form der Aggregate wurde in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des photographischen Entwicklers elektronenmikroskopisch untersucht.

Entsprechend den bekannten Mechanismen folgt auch aus diesen Experimenten:

Bei chemischer Entwicklung, verbunden mit Fadenbildung, werden die Silberionen unmittelbar aus dem Halogensilberkristall geliefert und durchlaufen nicht die Lösungsphase. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, daß auch bei reiner Zersetzung des AgBr durch Licht Fadenbildung auftritt.

Bei physikalischer Entwicklung wird der latente Bildkeim vom Kristall getrennt und an ihm wird komplex gelöstes  $\text{Ag}^+$  zu Ag reduziert; es entstehen runde, kompakte Silberaggregate.

Teilweise physikalische und chemische Entwicklung ist möglich, so daß folgt: Die Form der Silberaggregate ist bestimmt durch den Anteil der chemischen und physikalischen Entwicklung – Übergänge vom Silberfaden bis zum runden Aggregat ohne Vorzugsrichtung. Bewiesen wurde diese Aussage durch elektronenmikroskopische Aufnahmen; die verwendeten Entwickler wurden in der Aktivität (Konzentration und  $\text{pH-Wert}$ ) und im Lösungsvermögen für Halogensilber variiert. Beispiele:

Fallende Entwickleraktivität bei konstant hohem Lösungsvermögen: Übergang von rein chemischer zu rein physikalischer Entwicklung.

Konstant kleine Entwickleraktivität, steigendes Lösungsvermögen: Übergang von chemischer zu physikalischer Entwicklung.

Konstant hohe Entwickleraktivität, steigendes Lösungsvermögen: nur rein chemische Entwicklung.

Rhodanid-Zusatz zum Entwickler beschleunigt stark die physikalische Entwicklung.

Als Anwendungen der Ergebnisse werden genannt:

1. Eine rein physikalische Entwicklung gibt die Möglichkeit, die Anzahl der latenten Bildkeime als Funktion der Belichtung

<sup>1)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. 62, 505 [1958].

und der Belichtungsart zu bestimmen; als Beispiel wird gezeigt, daß das latente Bild bei Blitzbelichtung disperser ist als bei Belichtung mit normaler Intensität.

2. Für sehr aktive Entwicklungen (chemische Entwicklungen) kann aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen die von Eggert eingeführte „photometrische Konstante“ abgeleitet werden.

3. Durch Zusatz von Keimlösungen zu photographischen Emulsionen kann kolloidales Silber jeder Teilchengröße durch physikalische Entwicklung (bei Anwesenheit von  $\text{SCN}^-$ ), hergestellt werden. Die Farbe der Schichten ist nur grob qualitativ mit der Mieschen Theorie der Lichtstreuung zu erklären, sie ist unter anderem abhängig vom Halogensilber, aus dem das Silber hergestellt wurde. (Es wird der Einfluß von verschiedenen Adsorptionseffekten vermutet.) [VB 102]

## Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

23. und 24. Juni 1958 in Würzburg

W. H. BAUR, Göttingen: Zur Kristallchemie der Rutil-Gruppe.

Die Gitterkonstanten und Sauerstoff- bzw. Fluor-Parameter von Oxyden und Fluoriden der Rutil-Struktur (tetragonal  $D_{4h}^{11} = P 4_2/m 2_1/n 2/m$ )  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  und  $\text{FeF}_2$  werden röntgenographisch genauer bestimmt. Allgemein besitzen die Fluoride einen kleineren, die Oxyde einen größeren Sauerstoff-Parameter als der genauen Sechser-Koordination der Metallionen entspricht.

Die Berechnung der Gitterenergien (Madelungsehe Konstante nach dem Ewaldschen Verfahren, Berücksichtigung der Abstosungskräfte und der Polarisierung des Sauerstoffs) ergibt, daß man die Abweichung von der Oktaederkonfiguration rein elektrostatisch, ohne Annahme homöopolarer Bindungsanteile verstehen kann. Lediglich das  $\text{FeF}_2$  bildet hierbei eine Ausnahme.

J. ZEMANN (zusammen mit G. Gattow), Göttingen: Die Kristallstruktur von Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ .

Eine frühere Strukturbestimmung des Azurits von Brasseur hatte zu der Vorstellung geführt, daß es zwei Arten von Cu-Ionen im Gitter gebe, von denen eine Sorte eine ungefähre 5-er-Koordination von Cu gegen O und OH besitzt. Da Azurit eines der wenigen Beispiele für diese Koordination bildet, wurde die Strukturbestimmung mit verfeinerten Methoden wiederholt. Es ergab sich, daß die Angaben von Brasseur prinzipielle Fehler enthalten. Beide Arten von Cu-Ionen sind nach den neuen Ergebnissen planar quadratisch von vier nächsten Nachbarn umgeben. Die kristallchemischen Eigenheiten der Struktur werden im Zusammenhang mit anderen dunkelblauen  $\text{Cu}^{2+}$ -Salzen diskutiert.

H. SAALFELD, Würzburg: Kationenverteilung in gefärbten und ungefärbten Spinellen.

Mg-Al-Spinelle (ideal  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , technische Spinelle meist mit höherem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, untersucht von  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  1:1 bis 1:7) mit und ohne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschuß wurden auf ihre Kationenverteilung hin untersucht. Mit Hilfe genauer Röntgendaten wurden Fourier-Synthesen berechnet, die zu folgenden Ergebnissen führten: 1. Systematische Abweichungen der Sauerstoff- und Magnesium-Punktlagen von der idealen Spinell-Lage lassen vermuten, daß der Spinell möglicherweise eine geringere Symmetrie als die der Raumgruppe  $\text{Fd } 3m$  besitzt. 2. Mit steigendem Al-Gehalt werden die durch den Mg-Überschuß freiwerdenden Tetraederlücken mit Al aufgefüllt, Oktaederlücken bleiben unbesetzt. 3. Die synthetischen Spinelle weisen gegenüber den natürlichen erhöhte innere Spannungen auf, die besonders bei den Mischungsverhältnissen 1:1 und 1:2 in Erscheinung treten.

Bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -armen Spinellen treten bei etwa 1400 °C Veränderungen der Kationenbesetzung ein, wobei sich die Gitterkonstante verkleinert und die Lage des Sauerstoffs verschiebt.

Fourier-Synthesen von Cr-grün und Co-blau gefärbten Spinellen mit Tonerdeüberschuß zeigten keine Unterschiede zu den entsprechenden farblosen Gliedern, von geringen Sauerstoff-Verzerrungen abgesehen.

V. GEROLD und H. FRICKE, Stuttgart: Die Röntgen-Kleinwinkelstreuung verformter Metalle.

Untersuchungen an verformten Einkristallen sowie an polykristallinen Walzblechen aus Aluminium und Kupfer zeigen, daß die Röntgen-Kleinwinkelstreuung dieser Proben durch Doppelreflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen der beteiligten Kristallite erzeugt wird. Damit entfallen die Vermutungen vieler Autoren, daß diese Streuung durch Kristallbaufehler (Leerstellenansammlungen oder Versetzungen) hervorgerufen wird.

H. KREBS, Bonn: Nachweis der Bindungsverwandtschaft in steinsalzähnlichen Strukturen ( $\text{As}$ ,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{PbSe}$ ) durch Mischkristallbildung.

Die Kristallchemie der Halbmetalle und der zwischen ihnen bestehenden Verbindungen ist mit den üblichen heteropolaren und homöopolaren Bindungskräften nicht zu deuten. Die für leichte Elemente charakteristischen Valenzelektronen in  $\text{sp}^3$ -Hybridquantenzuständen nehmen mit schwerer werdendem Atom immer mehr p-Charakter an. Die Tetraeder-Koordination geht in eine verzerrt oktaedrische vom As-Typ über und es entstehen verzerrte Steinsalzgitter. Die niedrige Gittersymmetrie sulfidischer Erze läßt sich so erklären. Bei schweren Atomen findet man schließlich die Symmetrie des Steinsalzgitters. Die Bindungsverwandtschaft läßt sich nachweisen durch Mischkristallbildung in den Systemen  $\text{As/GeSe}$ ,  $\text{As/GeTe}$ ,  $\text{Sb/GeTe}$ ,  $\text{Sb/SnTe}$ ,  $\text{GeTe/SnSe}$  und  $\text{GeTe/SnTe}$ .

O. W. FLÖRKE, Würzburg: Untersuchungen über die Isotypiebeziehungen zwischen  $\text{AlPO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ .

Aluminiumorthophosphat  $\text{AlPO}_4$  tritt in drei polymorphen Hauptformen auf, die isotop mit Quarz (Berlinit), Cristobalit und Tridymit sein sollen. Entsprechend den Verhältnissen bei der Kieselsäure gibt es zu diesen Formen noch die entsprechenden Hochtemperaturformen. Es hat sich deshalb die Vorstellung entwickelt, daß sich das  $\text{AlPO}_4$  genau analog zur Kieselsäure verhalte. Die Untersuchungen an  $\text{SiO}_2$  ergaben, daß entgegen der früheren Auffassung der Tridymit als reine Phase (z. B. ohne Fremdstoffgehalt) bei normalem Druck nicht beständig ist; erhaltene „unreine“ Tridymite erwiesen sich stets als eindimensional fehlgeordnet. Auch Cristobalit neigt zur Fehlordnung. Es mußte daher überprüft werden, wieweit die strukturelle Übereinstimmung von  $\text{AlPO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  tatsächlich geht.

Nachdem es gelungen war, genügend große Einkristalle zu züchten, wurden diese röntgenographisch, mikroskopisch und thermisch (DTA, Dilatometer, Heizmikroskop) untersucht. Ergebnis: Es besteht auch strukturell eine weitgehende Übereinstimmung zwischen  $\text{AlPO}_4$  und  $\text{SiO}_2$ . Die beim  $\text{SiO}_2$  beobachtete Fehlordnung findet sich ebenfalls beim  $\text{AlPO}_4$ . Sie wird stark durch geringe Mengen von  $\text{SiO}_2$  beeinflusst, obwohl bei normalem Druck keine Mischbarkeit zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{AlPO}_4$  festgestellt werden konnte. Abweichend vom  $\text{SiO}_2$  ist  $\text{AlPO}_4$  jedoch in der Lage, bei normalem Druck geordneten Tridymit zu bilden. [VB 101]

## GDCh-Ortsverband Krefeld

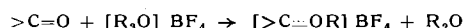
am 11. September 1958

H. MEERWEIN, Marburg/L.: Über Carboxoniumsalze.

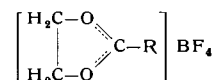
Als Carboxoniumsalze werden solche Salze bezeichnet, die auf Grund der bei ihren Kationen bestehenden Mesomerie gleichzeitig die Eigenschaften von Carbonium- und Oxonium-salzen zeigen.

Zu ihnen gehören:

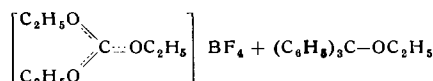
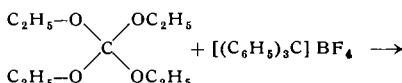
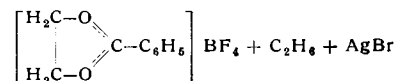
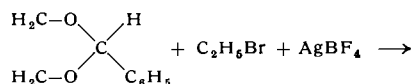
1. Die aus den Carbonyl-Verbindungen durch Alkylierung mit Trialkyloxonium-fluoroboraten entstehenden Salze:



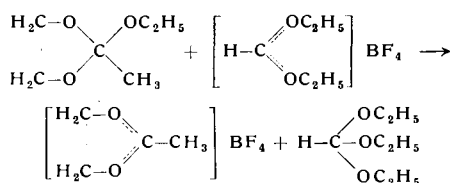
2. Die von den 1.3-Dioxolanen abgeleiteten 1.3-Dioxoleniumsalze



Die größere Stabilität der Carboxonium-Ionen gegenüber den einfachen Carbonium-Ionen ergibt sich aus folgenden unter Hydridionen- bez. Alkoxyionen-Übertragung verlaufenden Umsetzungen:

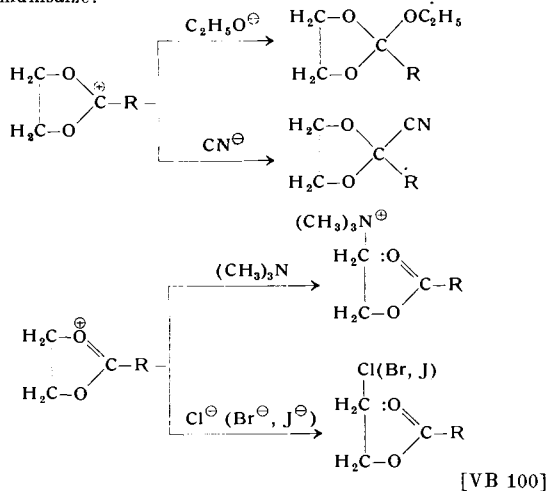


Auch zwischen den verschiedenen Carboxonium-Ionen bestehen Stabilitätsunterschiede, die gleichfalls zu Anionenübertragungen Veranlassung geben können, z. B.:



Die Carboxoniumsalze gleichen insofern den Trialkyl-oxoniumsalzen, als auch von ihnen im allgemeinen nur die Salze mit komplexen Anionen beständig sind.

Die Doppelnatur als Carbonium- und Oxonium-salze zeigt sich besonders auffällig bei den verschiedenen Umsetzungen der 1.3-Dioxoleniumsalze:

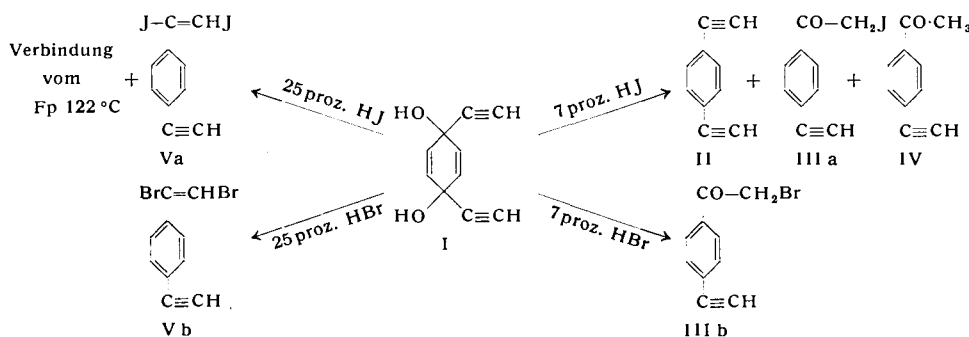


## GDCh-Ortsverband Marl

am 25. Juni 1958

W. RIED, Frankfurt/M.: Neue Reaktionen von Acetylen und monosubstituierten Acetylen-Derivaten<sup>1)</sup>.

Es wurden neue Umlagerungsreaktionen von 1.4-Diäthynylchindiol in halogensauerem Milieu mitgeteilt. Die Umlagerungsprodukte von I sind unmittelbar von der Konzentration der angewandten Halogenwasserstoffsäuren abhängig. So bildet sich bei der Einwirkung von 7proz. Jodwasserstoffsäure auf I 10% 1.4-Diäthynylbenzol (II) neben 60–70% p-Äthynyl-acetophenon (IV). Gelegentlich wurde bei dieser Umsetzung auch noch eine jod-haltige Verbindung als 2.4-Dinitrophenylhydrazon isoliert, bei der es sich vermutlich um das p-Äthynyl-ω-jod-acetophenon



handelt (IIIa). IIIa dürfte das primäre Umlagerungsprodukt darstellen, das jedoch bei der Einwirkung von überschüssiger HJ unter weiterer Reduktion und Jodabscheidung in p-Äthynyl-acetophenon (IV) umgewandelt wird. Mit 2n Jodwasserstoffsäure (etwa 25proz. Lösung) entsteht aus I als Hauptprodukt p-Äthynyl-α,β-dijodstyrol (Va) neben einer weiteren noch nicht identifizierten Verbindung vom Fp 122°C.

In Analogie zu diesen Umsetzungen erhält man mit 7proz. HBr das p-Äthynyl-ω-bromacetophenon (IIIb) und mit 25proz. HBr das p-Äthynyl-α,β-dibromstyrol (Vb). Mit den entsprechenden Chlorwasserstoffsäuren werden die analogen Chlorprodukte erhalten.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 70, 273, 442 [1958].

Die Struktur der Umlagerungsprodukte IIIb, Va und Vb konnte durch oxydativen Abbau zur Terephthalsäure, durch Nachweis der freien Acetylen-Gruppe mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung sowie im Falle des p-Äthynyl-ω-bromacetophenons durch Bildung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons und Umsetzung mit KCN zum p-Äthynyl-ω-cyanacetophenon sichergestellt werden. Die Bildung von III und V (jeweils a und b) läßt sich nach demselben Reaktionsmechanismus erklären, der bei der Bildung des p-Äthynyl-ω-chloracetophenons bei der Einwirkung von 2n HCl (etwa 7proz. Lösung) auf 1.4-Diäthynyl-p-benzochindols diskutiert wurde<sup>2)</sup>.

[VB 97]

## GDCh-Ortsverband Berlin

am 14. Juli 1958

R. TSCHESCHE, Hamburg: 21-C-Steroid-Glykoside und -Alkaloide des Pflanzenreiches.

Aus Digitalis-Blättern verschiedener Varietäten wurden bisher sieben Digitanolglykoside isoliert, denen fünf Aglykone mit 21 C-Atomen zugehören. Diese lassen sich in zwei Gruppen einteilen, einmal solche mit Pregnen-5-ol-3(β)-on-20-Struktur (Digipurpogenin, Digipronogenin und Desacetyl-digacetigenin) und die mit zusätzlichem cyclischem Äther-Ring (Diginigenin und Digidifoligenin). Digidifoligenin konnte jetzt kristallisiert erhalten werden. Es ist ein 2(β)-Hydroxydiginigenin. Vielleicht stehen diese Verbindungen Vorstufen der Oestronebiosynthese in Pflanzen nahe sowie solchen der Biogenese der Kurchi-Alkaloide (*Holarrhena antidysenterica*). Die Rinde enthält ein sehr kompliziertes Alkaloidgemisch von vielleicht 40 bis 50 verschiedenen Individuen. Bisher lassen sich unter diesen drei, vielleicht auch vier Typen unterscheiden. Der Conarrhemin-, Konkurechin- und Kurchin-Typ enthalten einen 5.N-haltigen Ring zwischen C-18 und C-20 und unterscheiden sich durch das Vorhandensein oder Fehlen von Doppelbindungen Δ<sup>5</sup> und Δ<sup>17,20</sup>. Holarrhemin ist der Typ mit geöffnetem Ring E. Die Vielzahl der Alkaloide ergibt sich aus dem verschiedenen Methylierungsgrad des Grundtyps, vielleicht auch noch durch sterische Unterschiede an C-3. Es wurde über drei neue natürlich vorkommende Methylierungsstufen des Holarrhamins berichtet. Für die Trennung der Alkaloide hat sich die Pufferzonenchromatographie auf Papier sehr bewährt.

[VB 78]

## GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 25. Juli 1958

J. F. ARENS, Groningen: Acetylen-äther als synthetische Hilfsmittel.

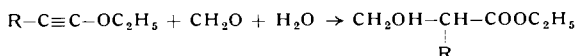
Äthoxy-acetylen, in einfacher Weise herstellbar aus Chloracetal durch aufeinanderfolgende Abspaltungen von Alkohol mit Kaliumpyrosulfat und von HCl mit KOH, wurde synthetisch verwendet. Es wurde benutzt zum Aufbau von α,β-ungesättigten Aldehyden<sup>3)</sup> und Säuren<sup>4)</sup> aus Carbinyl-Verbindungen, zur milden Umsetzung von Säuren in Anhydride<sup>5)</sup>, in Chloride<sup>6)</sup> (über α,α-Dichlor-diäthyläther) und in Amide<sup>7)</sup>. Auch zur Synthese von Peptiden aus einer an N abgeschilderten Aminosäure und einem Aminosäure- (oder Peptid)ester läßt es sich bequem anwenden.

Bei der Synthese von Dipeptiden wird keine Racemisation beobachtet; bei höheren Peptiden kann eine eventuelle leichte Racemisation weitgehend durch geeignete Reaktionsbedingungen unterdrückt werden<sup>8)</sup>.

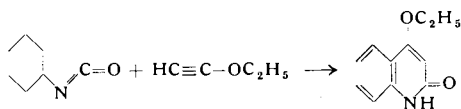
Neutrale wäßrige Lösungen von aliphatischen Aldehyden reagieren langsam mit Äthoxy-acetylen unter Bildung von β-Hydroxyestern<sup>8,9)</sup>. In Anwesenheit eines sekundären aliphatischen Amins entstehen β-Dialkylamino-ester. Diese

- <sup>3)</sup> W. Ried u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 90, 2552 [1957].
- <sup>4)</sup> N. A. Preobrazhenskii u. V. V. Shokina, Zhur. Obshchei Khim. 15, 65 [1945]; J. F. Arens u. D. A. van Dorp, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67, 973 [1948].
- <sup>5)</sup> M. N. Shchukina u. I. A. Rubtsov, Zhur. Obshchei Khim. 18, 1645 [1948]; I. M. Heilbron u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1949, 1823.
- <sup>6)</sup> J. F. Arens u. P. Modderman, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 53, 1163 [1950].
- <sup>7)</sup> L. Heslinga, G. J. Katerberg u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 969 [1957].
- <sup>8)</sup> J. F. Arens, ebenda 74, 769 [1955]; Festschrift Arthur Stoll, Sandoz A.G., Verlag Birkhäuser, Basel 1957, S. 468.
- <sup>9)</sup> Veröffentlichung in Recueil Trav. chim. Pays-Bas, in Vorbereitung.
- <sup>9)</sup> H. Vierge u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 546 [1957].

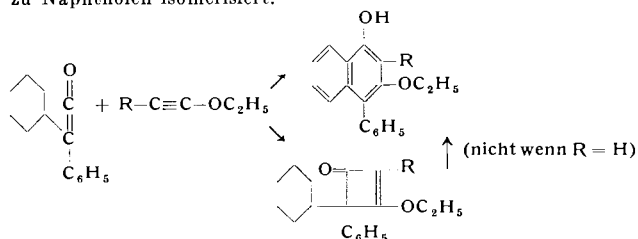
Reaktionen sind keine Substitutionsreaktionen vom Mannich-Typus, sondern Additionsreaktionen, weil auch aus alkylierten Acetylen-äthern analoge Produkte entstehen.



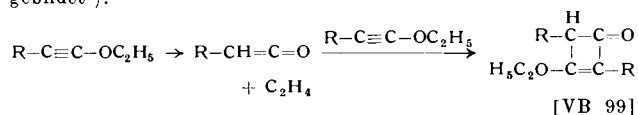
$\alpha$ -Chinolone werden in langsamer Reaktion und mäßiger Ausbeute erhalten aus Arylisocyanaten und Äthoxyacetylen<sup>10</sup>).



Diphenylketen reagiert mit Äthoxyacetylen in Äther unter Bildung eines Naphthols; in Nitromethan wird jedoch ein Cyclobutenon-Derivat erhalten<sup>9</sup>). Die letztere Substanz läßt sich nicht zum Naphthol isomerisieren. Cyclobutenon-Derivate aus alkylierten Acetylen-äthern werden jedoch durch gelindes Erhitzen leicht zu Naphtholen isomerisiert.



Erwärmen von Äthoxy-alkinen  $R-C\equiv C-OC_2H_5$  auf  $140^\circ C$  liefert Äthylen und Cyclobutenon-Derivate in guten Ausbeuten. Vermutlich werden zuerst aus den Acetylenäthern Alkylketene gebildet<sup>8</sup>).



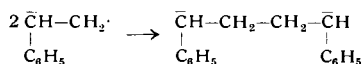
## Farbwerke Hoechst

am 10. September 1958

M. SZWARC, New York: *Anionic Polymerization*.

Bei radikalischen Polymerisationen werden die wachsenden Ketten früher oder später durch Rekombination oder Disproportionierung abgebrochen. Bei kationischen Polymerisationen besteht der Abbruchschritt in einer Kombination mit dem Gegenanion oder in einem Proton-Transfer und ist auch hier nicht zu vermeiden. Dagegen ist bei solchen anionischen Polymerisationen, bei denen das Gegenkation ein Alkalimetall ist (z. B. Natrium, bei dem keine homöopolare Bindung mit dem Kohlenstoff bekannt ist), ein Abbruch durch Kombination mit dem Metall nicht möglich. Bei Raumtemperatur tritt auch kein Abbruch durch Hydridionen-Transfer ein. Die einzige Möglichkeit zum Abbruch besteht hier in einer Reaktion mit dem Lösungsmittel oder mit Verunreinigungen. In Lösungsmitteln, die keine Protonen abgeben können (z. B. Tetrahydrofuran), entstehen so sog. lebende Polymere, deren Wachstum bis zum völligen Verbrauch des Monomeren geht, ohne daß dann ihr aktiver Zustand aufgehoben ist. Vielmehr geht die Polymerisation bei Zugabe von neuem Monomeren weiter. Bei genau gleichzeitigem Start wachsen alle Ketten bis zum Verbrauch des Monomeren gleich schnell. Der Durchschnittspolymerisationsgrad  $P_n$  ist damit gleich dem Quotienten aus Menge des Monomeren und Katalysatormenge. Die Polymeren sind praktisch monodispers und haben keine Verteilung.

Als Starter für solche Polymerisationen eignen sich besonders Komplexe aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Natrium, z. B. Naphthalin/Natrium. Dieses reagiert etwa mit Styrol in Tetrahydrofuran unter sehr raschem Elektronenübergang, wobei eine Zwischenstufe des Styrols entsteht, die an einem C-Atom der Doppelbindung ein Anion, an dem anderen dagegen ein Radikal darstellt und als solches rasch kombiniert:



so daß jetzt zwei anionische Stellen in der Molekel vorhanden sind, von denen aus nun die Polymerisation mit dem Monomeren weiterverläuft, wobei die grüne Farbe des Naphthalin/Natriums in Rot übergeht. Diese Reaktion kann zur Bildung von Blockcopolymeren

<sup>10</sup>) J. Nieuwenhuis u. J. F. Arens, ebenda 76, 999 [1957].

verwendet werden, indem man z. B. die Polymerisation mit Styrol startet, nach dessen Verbrauch Isopren zugibt, das nun an beiden Enden weiterwächst bis es ebenfalls aufgebraucht ist; anschließend kann wieder Styrol angelagert werden usw. Auf diese Weise lassen sich also Blöcke mit sehr verschiedener, aber durch die verwendete Monomerenmenge genau einstellbarer Länge herstellen, was zum Studium der physikalischen Eigenschaften derartiger Blockcopolymerer wichtig ist. Der Abbruch der Polymerisation kann außer durch Wasser auch durch Kohlendioxyd oder Äthylenoxyd bewirkt werden, wobei nach der Hydrolyse Polymere mit Carboxyl- oder Hydroxyl-Endgruppen entstehen, die als bifunktionelle Polymere ihrerseits zu weiteren Umsetzungen fähig sind.

Das wachsende aktive Polymere  $P_n$  steht mit dem Monomeren

M im Gleichgewicht:  $P_n + M \xrightleftharpoons[k_d]{k_p} P_{n+1}$ . Es ergibt sich, daß im

Gleichgewichtszustand das als Gleichgewichtskonstante bezeichnete Verhältnis  $k_p/k_d$  zahlenmäßig gleich ist der Monomerenkonzentration. Beim Styrol ist dieser Wert mit etwa  $10^{-7}$  (Mol/l) außerordentlich klein, kann aber bei anderen Monomeren (z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol) auch wesentlich höhere Werte annehmen.

[VB 103]

## Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

1. bis 4. Juli 1958 in Baden-Baden

Aus den Vorträgen:

A. BEĚLIK und J. K. HAMILTON, Shelton/Washington: Eine Untersuchung des wasserlöslichen Anteiles UV-bestrahlter Zellstoffe.

Das Vergilben von Zellstoffen ist eine Photoreaktion, die durch den UV-Anteil des Sonnenlichtes hervorgerufen wird. Dabei kann man zwischen einer Photooxydation, die unter Einwirkung längerwelliger UV-Strahlen eintritt, und einer Photolyse (Kohlhydrat-Abbau ohne oxydative Veränderungen) im kürzerwelligeren UV unterscheiden. Die letztgenannte Reaktion überwiegt.

Bei der Bestrahlung eines Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffes mit UV-Licht von 2200 bis 3800 Å zeigte sich ein beträchtlicher Abbau, eine Abnahme der Weiße und des  $\alpha$ -Cellulose-Gehaltes. Die Zahl der Aldehyd-Gruppen nahm zu, während sich der Carboxyl-Gehalt nicht änderte. Diese Veränderungen vollziehen sich in den äußersten Schichten der Zellstoffblätter.

Die Blätter wurden eluiert und ergaben 0,3% wasserlösliche Substanz von beträchtlichem Reduktionsvermögen und charakteristischen Maxima im IR und UV. Die Lösung wurde in eine saure (davon  $1/4$  flüchtige Säuren, wie z. B. Ameisensäure) und eine neutrale Fraktion zerlegt, welche Oligo- und Monosaccharide als Abbauprodukte enthielt. Papierchromatographisch wurden nachgewiesen: Eine Xylose-Reihe mit Xylose, Xylobiose, Xylotriose, -tetraose und -pentaose, eine Glucose-Reihe mit Glucose, Cellobiose und eine Reihe gemischter Oligosaccharide mit Arabinose als Monomerem, 3- $\beta$ -D-Glucosido-D-arabinose und 3- $\beta$ -Cellobioso-D-arabinose. Außerdem fand man Mannose. Eine Totalhydrolyse liefert Glucose, Mannose, Arabinose und Xylose im Verhältnis 9:3:1:4.

Aus energetischen Überlegungen wurde geschlossen, daß das vermutlich durch Acetal-Chromophore bei 2700 Å absorbierte UV-Licht C-C, C-O und C-H-Bindungen zu spalten vermag. Somit scheint sich folgender Reaktionsmechanismus zu ergeben: C-C- und C-O-Bindungen werden gleichzeitig gespalten. Aus der D-Glucose (und evtl. der D-Mannose) entsteht durch Ablösung des  $C_1$  Arabinose. Ein Angriff an der  $C_5-C_6$ -Bindung in den D-Glucose-Bausteinen könnte D-Xylose produzieren, was jedoch nicht einwandfrei bewiesen ist. Wenn außerdem eine glykosidische Bindung gesprengt wird, entstehen die beobachteten gemischten Oligosaccharide.

H. J. & BRASSARD, Heinsberg/Rhld.: Über die Vorgänge beim alkalisch-oxydativen Abbau der Cellulose.

Um einen genaueren Einblick in das Problem der Vorreife zu gewinnen, wurden Versuchsreihen mit Alkalicellulose-Flocken und Alkalicellulose-Suspensionen ausgeführt und dabei diese in Natronlauge verschiedener Konzentration vorgereift. Von den Flocken-Alkalicellulosen wurden der Abbau des Polymerisationsgrades, die Bildung von Carboxyl-Gruppen und die „Gesamt oxydation“ durch Oxyarmin-Anfärbung bestimmt. Die Abhängigkeit dieser Kennzahlen von der jeweils angewandten Natronlaugekonzentration war derart, daß man einen Zusammenhang des Oxydationsverlaufs mit der Bildung von NaCell I und NaCell II erkennen kann. Deren Ausbildung kann wiederum auf den Ordnungszustand in der Natronlauge, besonders deren Gehalt an Dipolyhydraten sowie an freiem, halb- und ganzgebundenem Wasser zurückgeführt werden.

Bei Versuchsreihen mit Alkali-Fasersuspension wurde zur Vorreife neben Luftsauerstoff auch Wasserstoffperoxyd verwendet. Dabei erhielt man Hinweise, daß eine peroxydische NaOH-Verbindung, die in der Literatur schon vor langer Zeit erwähnt ist, als Acceptor des Luftsauerstoffs und als Sauerstoff-Überträger auf die Alkalicellulose dient.

R. BARTUNEK, Randerath/Aachen: *Viscositätsunterschiede zwischen Lösungen von Cellulose im gleichen Lösungsmittel bei gleichem Polymerisationsgrad und gleicher Konzentration.*

Bei der Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulosen aus der Viscosität von Lösungen wird die spezifische Viscosität bei kleinen Konzentrationen gemessen und auf die Konzentration 0 extrapoliert. Die Neigung der Extrapolationskurve hängt überraschenderweise davon ab, ob man die Cellulose-Lösungen durch Einwiegen oder Verdünnen der höchstkonzentrierten Lösung herstellt. Im letzteren Falle werden niedrigere Viscositäten und Polymerisationsgrade gefunden, obwohl die Lösezeiten in beiden Fällen gleichlang waren. Diese Regelmäßigkeit ergab sich nicht nur bei Lösungen von Cellulose in Kupferäthylendiamin, sondern auch bei solchen in Eisen(III)-Weinsäure-Natriumhydroxyd und bei Lösungen von Cellulosenitraten.

Es folgt daraus, daß der Lösezustand davon abhängt, ob die Lösung durch direktes Einwiegen oder durch Verdünnung hergestellt wurde, und daß der Endzustand einer makromolekularen Auflösung nicht immer erreicht wird. Eine Deutung wird durch die Hypothese versucht, daß verschiedene Lösezustände wie makromolekulare Auflösung, grundfibrilläre, microfibrilläre und fibrilläre Auflösung sowie deren Übergänge vorliegen können.

E. TREIBER und B. ABRAHAMSSON, Stockholm: *Zur Cellulose-Löslichkeit in Natronlauge.*

Es gelingt, die Löslichkeit von Zellstoffen in 10proz. Natronlauge wesentlich zu erhöhen, wenn man 1% Berylliumhydroxyd zusetzt. Diese Alkalikonzentration erscheint besonders günstig, wie sich aus einer dreidimensionalen Darstellung der Löslichkeit in Abhängigkeit von NaOH und  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ergibt.

Es wurden verschiedene Zellstoffe mit Natronlauge verschiedener Konzentration sowie mit 10proz. Natronlauge + 1%  $\text{Be}(\text{OH})_2$  behandelt und ihre Löslichkeit ermittelt. Zellstoffe mit hohen Löseverlusten in 10proz. Natronlauge weisen meist auch hohe Löseverluste in der Mischung 10proz. Natronlauge + 1%  $\text{Be}(\text{OH})_2$  auf.

Die herausgelöste Stoffmenge ist im letzten Falle aber absolut genommen größer.

H. W. GIERTZ, Trondheim: *Normale Sulfitzellstoffe in hoher Ausbeute.*

Die bei der Sulfitzellstoff-Kochung auftretenden Hydrolysereaktionen können durch Variation der Temperatur und der Acidität gesteuert werden. Insbesondere sind Vorteile zu erwarten, wenn man den  $\text{pH}$ -Wert der Kochsäure über den üblichen Wert erhöht. Dies wurde durch die Einführung von Natriumbisulfit-Kochflüssigkeit an Stelle von Calciumbisulfit-Kochflüssigkeit möglich.

Versuchskochungen von Fichten- und Kiefernholz bei  $\text{pH}$ -Werten von 4 ergaben gute, leichtzerfaserbare Zellstoffe in 60 bis 65% Ausbeute. Erwartungsgemäß erhielt man so Stoffe, die bei gleichem Lignin-Gehalt höhere Ausbeute besitzen und mehr Hemicellulose enthalten. Die Verzuckerung von Hemicellulosen wird auch zurückgedrängt. Die erhaltenen Stoffe waren überraschend fest.

G. JAYME und K. REIMANN, Darmstadt: *Bestimmung geringer Harzmengen im Abwasser einer Papierfabrik.*

Im Rahmen der Arbeiten, die die Wasser- und Abwasserforschungsstelle der Zellstoff- und Papierindustrie ausführt und die auch der Reinerhaltung der deutschen Gewässer dienen sollen, wurde untersucht, welche Harzleimmengen im Abwasser von Papierfabriken auftreten.

Das zum Leimen des Papiers verwendete Harz wird mit Alaun ausgefällt und zieht auf die Fasern auf. Es liegt dann als Harzseife vor (Resinat), die als Kationen Al, Mg und Ca enthalten kann. Es sind auch basische Resinate möglich. Nach einer neuen Methode erfaßt man das Harz im Abwasser direkt. Alle Metallresinate werden mit verd. Natronlauge zuerst in Natriumresinat überführt. Mit Schwefelsäure werden dann die Harzsäuren gefällt und durch Aufnehmen in Äther von Verunreinigungen wie Lignin, Ligninsulfosäure, Lignin-Abbauprodukte, Huminsäure, Hemicellulose, Farbstoffe und Kieselsäure befreit. Da Harzsäure nach der Ausfällung erst bei Konzentrationen über 1 mg/l abfiltrierbare Flocken bildet, ist es unumgänglich, mehrere Liter des Abwassers einzuzengen.

Es wurden verschiedene Abwasserproben von Papierfabriken nach der neuen Methode untersucht und gefunden, daß die in das Abwasser gelangten Harzreste bei Vorhandensein eines Flotationsstoffängers recht niedrig sind. [VB 81]

## Rundschau

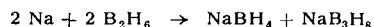
Eine neue kristalline Modifikation des Bors erhielten L. V. McCarty, J. S. Kasper, F. H. Horn, B. F. Decker und A. E. Newkirk durch pyrolytische Zersetzung von  $\text{B}_2\text{J}_3$  bei 800 bis 1000 °C, wobei rotes, sandiges oder glasiges oder mikrokristallines Produkt entsteht, das durch Auslaugen mit warmer, konz. Salpetersäure rein gewonnen wird. Klare rote Kristalle von etwa 0,25 mm Länge wurden gesammelt. Sie enthielten 0,04 Gew.-% J, 0,003% C, aber keine merklichen Verunreinigungen von Elementen mit Z höher als 13. Die Dichte beträgt 2,46 g/cm<sup>3</sup> gegenüber normalem Bor mit 2,33 g/cm<sup>3</sup>. Die Kristalle sind rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}m$  ( $a = 5,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58^\circ 4'$ ). Der Dichte nach dürften 12 Atome auf eine Elementarzelle treffen. Die Struktur scheint aus Einheiten fast regulärer Ikosaeder mit leicht deformierter dichtester Kugelpackung gebildet zu sein. Möglicherweise entspricht diese Struktur dem Bor-Rahmengitter im  $\text{B}_4\text{C}$ , wobei allerdings das Fehlen der Ketten aus drei C-Atomen eine engere Berührung der Ikosaeder und die Bildung neuer dreiwinkliger Bor-Bor-Bindungen zur Folge hat. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2592 [1958]). —Eb. (Rd 322)

Samarium kann technisch aus Monazit gewonnen werden, indem man die Seltenen Erden als Oxalate fällt, das erhaltene Oxalat-Gemisch zum entsprechenden Oxyd-Gemisch kaleiniert und die Oxyde in Salzsäure löst. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei maximal 50 °C wird Samarium bis zur Metallstufe reduziert, die sich im überschüssigen Quecksilber als Amalgam löst. Aus dem Amalgam kann Samarium mit 2n-Salzsäure herausgelöst werden. Europium verhält sich ähnlich. Daher ist auf diesem Wege gewonnenes Samarium je nach Europium-Gehalt des Ausgangsmaterials stets von diesem Metall begleitet. Samarium besitzt große Adsorptionsfähigkeit für thermische Neutronen (wie auch Europium). (Energie Nucléaire 2, 21 [1958]). —Ost. (Rd 340)

Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Uran beschreibt K. L. Cheng. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) bildet mit zahlreichen mehrwertigen Metallionen stark farbige Komplexe. Bei gleichzeitiger Zugabe von KCN und Äthylendiamin-tetraessig-

säure wird das Reagens jedoch fast spezifisch für Uran, da fast alle anderen Metalle maskiert werden. Zur vollständigen Bildung der tiefrot gefärbten Uran-PAN-Verbindung muß der  $\text{pH}$ -Wert der Probelösung möglichst genau auf 10 eingestellt werden; schon geringe Abweichungen ergeben Minusfehler. Der Uran-PAN-Komplex enthält 2 Mole Farbstoff je 1 Mol Uran. Er bildet sich nicht momentan, weswegen zur Erreichung des Maximums der Farbtiefe eine Wartezeit von wenigstens 10 min erforderlich ist. Man extrahiert mit o-Dichlorbenzol und mißt die Extinktion bei 570 m $\mu$ . Der molare dekadische Extinktionskoeffizient beträgt 23000. Damit ist das Verfahren wohl das empfindlichste unter den bisher zur photometrischen Uran-Bestimmung vorgeschlagenen. (Analyt. Chem. 30, 1027 [1958]). —Bd. (Rd 314)

Zur Diboran-Natrium-Reaktion. Wird Na-Amalgam mit Diboran in absol. Äther umgesetzt, dann entsteht nach W. V. Hough, L. J. Edwards und A. D. McElroy Na-Borhydrid und eine neue Verbindung,  $\text{NaB}_3\text{H}_8$ , Na-octahydro-triborat zu 83%:



Die neue Verbindung wurde durch Röntgen-, IR- und Elementaranalyse sowie durch ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert.  $\text{NaB}_3\text{H}_8$  ist thermisch bis 200 °C stabil, löslich in Äther flüssigem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  und verd. Säuren tritt langsam Hydrolyse ein. Mit Äther bildet  $\text{NaB}_3\text{H}_8$  bei 0 °C ein Halb- und ein Monoätherat. (J. Amer. chem. Soc. 80, 1828 [1958]). —Gä. (Rd 324)

Quantitative photometrische Bestimmungen sind, wie C. E. Bricker und St. S. Schonberg zeigten, in der Weise möglich, daß man eine reduktometrisch titrierbare Lösung, z. B. eine  $\text{Cr(VI)}$ - und/oder  $\text{V(V)}$ -Lösung zu einer photochemisch empfindlichen Lösung bringt. Als solche ist eine schwefelsaure  $\text{Fe(III)}$ -sulfat-Lösung geeignet, die Oxalsäure im Überschuß enthält. Diese Lösung wird nun mit einer Hg-Lampe, die eine zeitlich konstante Strahlungsenergie aussendet, bestrahlt. Dabei wird  $\text{Fe(III)}$  photochemisch zu  $\text{Fe(II)}$  reduziert, das nun unter Rückbildung von  $\text{Fe(III)}$