

## Komplexe Schwermetall-Boranate

Von Prof. Dr. P. W. SCHENK  
und Dipl.-Chem. WALTER MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

R. W. Parry, D. R. Schulz und P. R. Girardot<sup>1)</sup> stellten aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3$  und  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-45^\circ\text{C}$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3 \cdot \text{NH}_3$  als gelbe Kristall-Nadeln dar. Wir erhielten in wässriger ammoniakalischer Lösung durch Zusammenbringen stöchiometrischer Mengen von  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine kristalline, rosafarbene Fällung, die nach raschem Absaugen, Waschen mit kaltem Äthanol und Äther und kurzem Trocknen die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3$  besaß. Ebenso wurde blauviolette  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3$  aus  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Das Nickel-Salz ist beständiger als das Kobalt-Salz, das im Vakuum unter Verfärbung leicht Ammoniak abspaltet. Beide Salze entwickeln bei der Zersetzung mit Säuren nach folgender Gleichung Wasserstoff:

$$[\text{Me}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_3 + 8\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeCl}_2 + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 8\text{H}_2$$

Versuche zur Darstellung eines analogen komplexen Silberboranates ergaben eine anfänglich gelbe Fällung, die sich nach wenigen Sekunden unter Silber-Abscheidung zersetzte.

Eingegangen am 15. Juni 1959 [Z 797]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 1 [1958].

## Untersuchungen an ternären Fluoriden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Nach vergeblichen Versuchen anderer Autoren<sup>1)</sup> haben wir die ersten Fluor-Verbindungen des vierwertigen Praseodyms, nämlich Komplexe vom Typ  $\text{Me}_2\text{PrF}_6$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), durch Fluorierung von Mischungen der Zusammensetzung  $12\text{MeCl} + \text{Pr}_2\text{O}_3$  bei 390 bis  $490^\circ\text{C}$  dargestellt. Die farblosen, in der Hitze (unter  $\text{F}_2$ ) gelben Verbindungen hydrolysieren mit Wasser und scheiden aus saurer KJ-Lösung  $\text{J}_2$  ab. Das magnetische Verhalten und das IR-Spektrum<sup>2)</sup> bestätigen das Vorliegen vierwertigen Praseodyms. Strukturell stehen sie (mit Ausnahme des  $\text{Na}_2\text{PrF}_6$ ) wie die gleichfalls neu dargestellten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{CeF}_6$  ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) und  $\text{Me}_2\text{ThF}_6$  ( $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) erwartungsgemäß dem  $\beta_1$ - bzw.  $\beta_2$ - $\text{K}_2\text{UF}_6$ -Typ nahe.

$\text{KCuF}_6$  und  $\text{RbCuF}_6$  kristallisieren in einem tetragonal gestauchten Perowskit-Typ ( $a = 4,14 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,92 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 4,26 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,95 \text{ \AA}$ ;  $Z = 1$ ). Beide Verbindungen zeigen Antiferromagnetismus, was sich aus der Kristallstruktur heraus (jedes  $\text{Cu}^{4+}$ -Ion hat zwei nächste F-Nachbarn in Richtung der c-Achse) verstehen läßt.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. W. Liebe und cand. chem. H. Matlauch durchgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 793]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. B. B. Cunningham, D. C. Feay u. M. A. Rollier, J. Amer. chem. Soc. 76, 3361 [1954]. — <sup>2)</sup> Für die IR-Messungen danken wir Dr. D. Sharp, Imperial College of Science and Technology (University of London), sehr herzlich.

## Untersuchungen an ternären Oxiden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Struktur-Systematik ternärer Fluoride und Oxyde<sup>1)</sup> haben wir die bislang unbekannten Verbindungen  $\text{LiScO}_2$ ,  $\text{NaScO}_2$ ,  $\text{LiYO}_2$ ,  $\text{KInO}_2$  und

$\text{LiSbO}_2$  dargestellt und  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiBiO}_2$ ,  $\text{SrZnO}_2$ ,  $\text{BaZnO}_2$  sowie  $\text{BaCdO}_2$  erneut untersucht. Sie wurden auf verschiedenen Wegen, meist durch Erhitzen äquimolarer Mischungen von Alkalicarbonat bzw. -oxyd mit dem entsprechenden zweiten Oxyd auf 600 bis  $1200^\circ\text{C}$  unter Ar bzw.  $\text{N}_2$  synthetisiert. Von  $\text{LiSbO}_2$ ,  $\text{LiBiO}_2$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{SrZnO}_2$ ,  $\text{BaZnO}_2$  und  $\text{BaCdO}_2$  konnten Einkristalle erhalten werden, z. T. erst bei hohen Temperaturen ( $\text{LiGaO}_2$ :  $1600^\circ\text{C}$ ).

$\text{LiScO}_2$  ( $a = 4,18 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,30 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) und  $\text{LiYO}_2$  ( $a = 4,43 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,89 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) kristallisieren tetragonal und sind dem  $\text{LiInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{NaScO}_2$  ( $a = 3,18 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,09 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) und  $\text{KInO}_2$  ( $a = 3,29 \text{ \AA}$ ;  $c = 18,29 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) sind dem hexagonal-rhomboedrischen  $\text{NaInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{LiGaO}_2$  ( $a = 5,01 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,37 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,40 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) sowie  $\text{LiBiO}_2$  ( $a = 5,02 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,23 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,04 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) kristallisieren rhombisch, ebenso vermutlich  $\text{LiSbO}_2$  (bisher nur Pulver-Aufnahmen). Rhombische Symmetrie zeigen auch die Elementarzellen von  $\text{SrZnO}_2$  ( $a = 6,37 \text{ \AA}$ ;  $b = 11,67 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,82 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ) und  $\text{BaCdO}_2$  ( $a = 3,67 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,15 \text{ \AA}$ ;  $c = 23,4 \text{ \AA}$ ;  $Z = 8$ ), während  $\text{BaZnO}_2$  hexagonal ( $a = 5,88 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,73 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) kristallisiert. Mit Ausnahme von  $\text{LiBiO}_2$  (schwach gelbliche Blättchen) und  $\text{BaCdO}_2$  (gelbe Säulen) sind die Verbindungen farblos. Mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit tritt meist schnelle Hydrolyse ein.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. G. Diekhous, Dipl.-Chem. B. Schepers, Dipl.-Chem. H. G. v. Schnering und cand. chem. E. Sprenger ausgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 794]

<sup>1)</sup> R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 294, 135 [1958]. — <sup>2)</sup> R. Hoppe u. B. Schepers, Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958].

## Untersuchungen an ternären Sulfiden

Von Priv.-Doz. Dr. R. HOPPE

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Um zu untersuchen, inwieweit sich die Struktursystematik ternärer Fluoride und Oxyde<sup>1)</sup> auch auf ternäre Sulfide übertragen läßt, haben wir die bislang unbekannten Verbindungen  $\text{LiInS}_2$ ,  $\text{SrZnS}_2$  und  $\text{BaZnS}_2$  dargestellt und  $\text{NaInS}_2$  erneut untersucht.

$\text{LiInS}_2$  und  $\text{NaInS}_2$  wurden auf drei bzw. vier verschiedenen Wegen (z. B. aus  $\text{MeInO}_3 + \text{H}_2\text{S}$  bei  $600^\circ\text{C}$ ) dargestellt.  $\text{NaInS}_2$  kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch ( $a = 3,80 \text{ \AA}$ ;  $c = 19,89 \text{ \AA}$ ;  $Z = 3$ ) und ist dem  $\text{NaInO}_2$ <sup>2)</sup> isotyp.  $\text{LiInS}_2$  mit rhombischer Symmetrie ( $a = 6,5 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,89 \text{ \AA}$ ;  $c = 8,06 \text{ \AA}$ ) ist dem  $\text{LiGaO}_2$ <sup>3)</sup> strukturell eng verwandt. Beide Verbindungen sehen hellgelb aus.

$\text{BaZnS}_2$  und  $\text{SrZnS}_2$  wurden aus den entsprechenden Oxosalzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom bei  $820^\circ\text{C}$  dargestellt; farblose Einkristalle wurden durch Tempern ( $\text{H}_2\text{S}$ -Strom,  $1040$  bzw.  $1200^\circ\text{C}$ ) erhalten.  $\text{BaZnS}_2$  ist rhombisch ( $a = 12,07 \text{ \AA}$ ;  $b = 12,65 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,22 \text{ \AA}$ ;  $Z = 13/2$ ). Ob mit Verdoppelung einer der angegebenen Gitterkonstanten oder statistischer Verteilung von Ba- und Zn-Atomen zu rechnen ist, kann noch nicht entschieden werden.  $\text{SrZnS}_2$  wurde röntgenographisch noch nicht untersucht.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. W. Lidecke und Dipl.-Chem. H. G. v. Schnering ausgeführt.

Eingegangen am 18. Juni 1959 [Z 795]

<sup>1)</sup> R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 294, 135 [1958]. — <sup>2)</sup> R. Hoppe u. B. Schepers, Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 [1958]. — <sup>3)</sup> Vgl. vorstehende Mitteilung.

## Versammlungsberichte

### Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Analytische Chemie

16. bis 18. April 1959 in Freiburg/BrsG.<sup>1)</sup>

#### 1. Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Gas-Chromatographie

In kleinem Kreise gehaltene Symposien sind besonders geeignet, einen Blick in die Werkstatt des Forschers zu gewähren und einen Schluß auf die Richtung zu gestatten, in der sich eine Disziplin fortentwickelt. So geben auch die hier erwähnten Vorträge einen guten Überblick über den derzeitigen Stand der Gaschromatographie und einen Ausblick in die Zukunft.

Kolonnen höchster Trennfähigkeit mit empfindlichen Anzeigegeräten

Das Problem der Mikroanalyse steht noch immer im Vordergrund. A. I. M. Keulemans verfolgt daher die Konstruktion von

<sup>1)</sup> Die Vorträge sollen in der Z. analyt. Chem. erscheinen.

Kolonnen höchster Trennfähigkeit. Man kann dieses Ziel durch Wahl einer geeigneten selektiven Säulenflüssigkeit oder durch Konstruktion von Säulen mit sehr hohen Bödenzahlen erreichen.

Mehr als 200 Säulenflüssigkeiten sind bisher erprobt worden und das Material droht unübersehbar zu werden. Es wird daher vorgeschlagen, zunächst für 10 Standardflüssigkeiten und die häufigsten flüchtigen Substanzen die Retentionsdaten tabellarisch zu registrieren. 95% aller vorkommenden Trennungen dürften, wenn man Säulen mit hoher Bödenzahl verwendet, mit den 10 Standardflüssigkeiten zu bewältigen sein.

Um die Verbreiterung der Bande beim Durchwandern durch die Säule möglichst klein zu halten, muß man die Bödenzahl vermehren. Dies geschieht durch Verwendung feinkörniger Adsorbentien

möglichst einheitlicher Korngröße, durch Anwendung hoher Gasgeschwindigkeiten oder durch Verringerung der flüssigen Phase, weshalb die Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie Vorteile gegenüber der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie verspricht. Doch können an dünnen Flüssigkeits- oder Adsorptionsschichten nur sehr kleine Mengen wirksam getrennt werden.

$$\text{Da gilt: } V_m = f \cdot (V_{\text{Gas}} + k \cdot V_{\text{Fl}}) \cdot \sqrt{r}$$

( $V_m$  = Probemenge,  $r$  = Bödenzahl,  $k$  = Verteilungskoeffizient,  $V_{\text{Gas}}$  bzw.  $V_{\text{Fl}}$  = das in einem Boden vorhandene Gas- bzw. Flüssigkeitsvolumen,  $f$  = Faktor, der von der Art der Probenaufgabe abhängt, bei momentaner Aufgabe etwa 0,02<sup>2)</sup>), kommt die Leistungsfähigkeit einer Säule erst bei sehr kleiner Probe voll zur Geltung. Dies erfordert sehr empfindliche Detektoren, was zu einem Kernproblem der Gas-Chromatographie geworden ist. Noch immer wird die Wärmeleitfähigkeitszelle bevorzugt und verbessert (McFadden). Sie erlaubt, Mikrogramme bis Milligramme auf 1 % genau nachzuweisen<sup>6)</sup>. Bei Aufgaben von  $10^{-8}$  g benötigt man Anzeigegeräte, mit denen sich  $10^{-10}$  bis  $10^{-12}$  g nachweisen lassen. Dies leisten Detektoren, die Ionisationsströme messen (Flammenionisations-,  $\beta$ -Strahlionisations-Detektor<sup>2a)</sup>).

Säulen höchster Permeabilität und großer Wirksamkeit stellen die von Golay<sup>3)</sup> eingeführten Kapillaren dar ( $\varnothing$  ca. 0,1 mm), deren Innenwand mit stationärer Flüssigkeit überzogen ist. Man kann bei Säulen von 300 m Länge bis zu 300000 theoretische Böden erreichen. Allerdings kann man dabei nur mit sehr kleinen Substanzmengen arbeiten.

Für die Auswahl der selektiven Flüssigkeiten kann man objektive Auswahlregeln aufstellen, wobei die Polarität der stationären Phase eine entscheidende Rolle spielt. Es ist zuweilen vorteilhaft, „Kombinationssäulen“ mit mehreren stationären Flüssigkeiten verschiedener Polarität zu verwenden (D. Jentzsch u. G. Bergmann, E. Rohrschneider).

#### Neuere praktische Anwendungen

Die Verwendung hochwirksamer Säulen ist derzeit noch Domäne der Forschung. Die Technik beschäftigt sich mehr mit der präparativen Trennung größerer Substanzmengen, was nur auf Kosten der Trennleistung geschehen kann. Man arbeitet mit Mengen von ca. 10 g im einzelnen Arbeitsgang und vollautomatischen Fraktionssammlern (E. Bayer). Neuere Anwendungen ergeben sich bei hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (H. Ritter), Bor-Kohlenstoff-Verbindungen (G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg) und bei der Trennung radioaktiver Substanzen, die im Reaktor anfallen (W. Herr, F. Schmidt u. G. Stöcklin). Die gas-chromatographische Vortrennung von Substanzen, die im Massenspektrometer bestimmt werden sollen, bewährt sich (D. Henneberg). Auch ältere analytische Verfahren lassen sich durch Kombination mit der Gas-Chromatographie verbessern (K. Grosskopf). Die Anwendung der Gas-Chromatographie auf dem Gebiete der Aromastoffe scheint aussichtsreich (M. de Vries u. R. Mecke). Selbst bei der Beurteilung alkoholischer Getränke tritt die chromatographische Säule bereits mit der menschlichen Zunge in Konkurrenz.

#### Steigerung der Meßgenauigkeit

Das besondere Interesse des Analytikers gilt einer hohen Meßgenauigkeit (H. Oster). Hier muß man unterscheiden zwischen Fehlern, die vom chromatographischen Trennvorgang herrühren und solchen, die in der apparativen Einrichtung, insbesondere beim Dosiersystem und beim Detektor auftreten. Sehr zuverlässig ist das Vakuum – Dosiersystem mit manometrischer Mengenbestimmung. Es vereinigt hohe Reproduzierbarkeit mit einfacher Handhabung, erfordert allerdings etwas mehr Aufwand als der normale Dosierhahn. Der Detektorfehler hängt vom Anzeigesystem ab. Bei der Wärmeleitfähigkeitszelle ist die Direktdurchströmung die günstigste Anordnung. Bei der Auswertung scheint die Zackenhöhe als Meßwert<sup>4)</sup> besser zu sein als die Zackenfläche, die sich mit der Trägergasgeschwindigkeit ändert.

#### Bestimmung thermodynamischer Größen

Eine physikalisch-chemische Anwendung der Gaschromatographie ist die Bestimmung derjenigen thermodynamischen Größen, von denen Lösungs- oder Adsorptionsgleichgewichte abhängen (G, H, S). Lösungs- bzw. Adsorptionswärmen ( $H_L$  bzw.  $\lambda$ ) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionsvolumina:

$$\ln V_i = \frac{\lambda_i}{RT} + \text{const}$$

<sup>2)</sup> A. I. M. Keulemans u. E. Cremer: Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 119 u. 172. — <sup>2a)</sup> A. I. M. Keulemans u. E. Cremer: ebenda, S. 70 u. 84.

<sup>3)</sup> M. J. T. Golay in D. M. Desty: Gas-Chromatography, Butterworths, London 1958, S. 13.

<sup>4)</sup> E. Cremer u. R. Haupt, diese Ztschr. 70, 310 [1958].

während man die Differenzen der freien Lösungs- bzw. Adsorptionsthalpien ( $G_1 - G_2$ ) zweier Substanzen aus den Durchbruchzeiten ermitteln kann<sup>5)</sup>:

$$G_1 - G_2 = RT \ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

( $\Delta t_i$  = Verzögerungszeit,  $V_i$  = Retentionsvolumen einer Substanz i).

Die Bestimmung von Adsorptionswärmen gibt Aufschluß darüber, ob eine Gas-Festkörper-Chromatographie oder eine Gas-Adsorptionsschicht-Chromatographie vorliegt (E. Cremer).

#### Bestimmung von Oberflächen

Da die Oberfläche in die Formel für die Verzögerungszeit eingeht, läßt sich die Gaschromatographie zur Bestimmung relativer und absoluter Oberflächen verwenden. Es gilt<sup>6)</sup>:

$$\Delta t = \text{const} \cdot F \quad (1)$$

( $F$  = gesamte, gegenüber dem Testgas aktive Oberfläche des Adsorbens). Man muß mit einer kleinen Testgasmenge und einem praktisch nicht adsorbierbaren Trägergas arbeiten, damit die Oberfläche nicht merklich blockiert wird. Hängt die Durchbruchzeit von der Testgasmenge ab, so empfiehlt es sich, den auf die Menge 0 extrapolierten  $\Delta t$ -Wert zu verwenden.

Den Zahlenwert für die Konstante der Formel (1) gewinnt man durch Umformung der aus kinetischen Ansätzen leicht ableitbaren Beziehung<sup>4)</sup>

$$\Delta t = t_0 \cdot \frac{\tau}{\Phi} \quad (2)$$

( $t_0$  = Durchbruchzeit einer nichtadsorbierbaren Komponente,  $\tau$  = Verweilzeit des adsorbierten Moleküls am Adsorbens,  $\Phi$  = Zeit zwischen zwei zur Adsorption führenden Stößen).  $\Phi$  ist gleich der Verweilzeit eines Substanz-Moleküls im Gasraum ( $t_0$ ) dividiert durch die Zahl der Stöße ( $z \cdot F$ ), die es während der Zeit  $t_0$  auf die Oberfläche ausübt. Für  $\tau$  kann man den Ausdruck  $(1/\nu) \exp. (\lambda/RT)$  einsetzen, ( $\nu$  = Frequenz einer Schwingung). Man erhält somit aus (2)

$$\Delta t = z \cdot \frac{1}{\nu} \cdot e^{\lambda/RT} \cdot F \quad (3)$$

Der Faktor vor der  $e$ -Potenz läßt sich leicht berechnen<sup>7)</sup>, und es zeigte sich bei Messungen an Adsorptionskohle, daß sich die Vernachlässigungen, welche die Ableitung enthält, kompensieren und daß der theoretische Faktor mit dem experimentell gefundenen (innerhalb der Genauigkeit der Bestimmung von  $\lambda$ ) übereinstimmt.

Als eine der vordringlichsten Aufgaben erscheint hier die systematische Untersuchung von Adsorbentien verschiedener Körnung und Porosität und ihre quantitative Auswertung.

Eine Abwandlung der Methode besteht in der Ermittlung von  $G$  an Stelle von  $\lambda$ . Hier verwendet man mit Vorteil ein Extrapolationsverfahren, das die Beziehung ausnützt, daß bei homologen Reihen  $G$  der Zahl der Kohlenstoffatome ( $n$ ) im Molekül proportional ist. Extrapoliert man die für mehrere Substanzen einer homologen Reihe gemessenen Retentionsvolumina auf  $n = 0$ , so erhält man eine Größe  $V_0$ , für die gilt:

$$F = \beta \cdot 1,7 \cdot 10^9 \cdot V_0$$

Für Kieselgele verschiedener Körnung ergab sich experimentell  $\beta = 0,027$ , für Adsorptionskohle  $\beta = 0,020$  (E. Cremer).

Ein weiteres Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Oberflächen ist die „Abdeckungsmethode“. Man mißt zunächst Oberfläche ( $F$ ) und  $\Delta t$  eines Testgases und bringt dann etwa 20% einer Substanz, die auf dieser Oberfläche sehr stark adsorbiert wird, in die Säule ein. Hierdurch wird ein Teil der Oberfläche blockiert und die Verzögerungszeit wird kleiner ( $\Delta t'$ ). Aus der eingeführten Menge kann man unter Berücksichtigung der Größe des blockierenden Moleküls die blockierte Fläche ( $F_b$ ) berechnen. Sind die Adsorptionszentren gleichartig, so besteht die Proportion:  $F:F_b = \Delta t:(\Delta t - \Delta t')$ . Die Methode wurde z. B. auf die Bestimmung der aktiven Oberfläche von Platinasbest angewendet<sup>8)</sup>.

E. Cremer – Innsbruck

<sup>5)</sup> E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. 55, 66 [1951].

<sup>6)</sup> E. Cremer u. L. Roselius, Advances in Catalysis 9, 659 [1957]; diese Ztschr. 70, 42 [1958], sowie A. I. M. Keulemans u. E. Cremer: Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 185.

<sup>7)</sup> Diese Ztschr., im Druck.

<sup>8)</sup> R. Haupt, Dissertation, Innsbruck 1958. Siehe auch A. I. M. Keulemans u. E. Cremer: Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 186.

## 2. Infrarot- und Raman-Spektroskopie, Mikrowellenspektroskopie

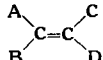
R. MECKE, Freiburg/Brsg.: *Analytische Probleme der IR-Spektroskopie.*

Während die „Frequenz-Spektroskopie“ nach dem Auffinden zahlreicher charakteristischer Frequenzen ihre stärkste Entwicklung hinter sich hat, und nachdem man heute über ein recht umfangreiches Spektrenmaterial verfügt, tritt immer mehr die „Intensitäts-Spektroskopie“ in den Vordergrund. Sie fand bisher wegen der Schwierigkeit einer exakten Ausführung und des großen Zeit- und Arbeitsaufwandes nicht die Verbreitung, die sie auf Grund ihrer Bedeutung verdient, so daß man über „charakteristische Intensitäten“ noch sehr wenig weiß. Ein weiteres wichtiges Aufgabengebiet der IR-Spektroskopie stellt die Untersuchung des kristallinen Zustandes, insbesondere der Polymorphie und der Wechselwirkung der Moleküle in der Elementarzelle dar. Ein wichtiges Werkzeug ist hierbei die Untersuchung des IR-Dichroismus.

J. BRANDMÜLLER, Bamberg: *Neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes.*

Für die Anwendung der Raman-Spektroskopie als quantitative Methode ist die genaue Intensitätsmessung der Streulinien erforderlich. Sie kann zufriedenstellend durch Integration der photoelektrisch registrierten Linien erfaßt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die integrierte Intensität weitgehend von apparativen Einflüssen unabhängig ist<sup>9</sup>). Ein von G. Bergmann vorgeschlagener, von der Fa. Knott, München, gebauter elektronischer Integrator hat sich bewährt. Daneben ergibt sich die Forderung nach einer sinnvollen Intensitätseinheit. Da die Raman-Spektroskopie eine Emissionsmethode darstellt, läßt sich eine absolute Intensitätseinheit wegen der großen Zahl apparativer Einflüsse auf die Messung nicht festlegen. Man kann jedoch die relative Intensität der Streulinien, bezogen auf eine Standardintensität, z. B. die totalsymmetrische Pulsationsschwingung des Tetrachlorkohlenstoffs bei 459 cm<sup>-1</sup>, angeben.

Die analytische Nachweisgrenze von Substanzen durch die Raman-Spektroskopie liegt bei einigen Prozent, in besonderen Fällen, etwa bei Verbindungen mit konjugierten Mehrfachbindungen oder Aromaten, kann sie bis 0,1% betragen. Ganz neuartige Gesichtspunkte scheint der Resonanz-Raman-Effekt zu geben<sup>10</sup>), bei dem die Raman-Linien in der Nähe einer Absorptionsstelle im sichtbaren Spektralbereich angeregt werden. Die Streulinien haben dann eine um Zehnerpotenzen höhere Intensität; ihre Beobachtbarkeit wird allerdings dadurch beschränkt, daß sie meist von der Substanz selbst wieder absorbiert werden, doch ist z. B. p-Nitrodimethylanilin in Methanol-Lösung noch zu 4·10<sup>-4</sup>% (d. h. 1 Molekül Nitro-Verbindung neben 1385000 Methanol-Molekülen) nachweisbar. Bei der Raman- und IR-Spektroskopie ist die Zuordnung der Linien bzw. Banden zu den Normalschwingungen für theoretische Betrachtungen und für die qualitative Analyse von Bedeutung. Die Berechnung der Schwingungsformen gelingt mit elektronischen Rechenanlagen. Rechnungen über das Naphthalin-Molekül wurden in München mit Hilfe der PERM durchgeführt

und sind für das allgemeine Molekül  geplant.

G. NONNENMACHER und R. MECKE, Freiburg/Brsg.: *IR-spektroskopische Untersuchungen der Polymorphie des Resorcins.*

Die beiden enantiomorphen Kristallmodifikationen des Resorcins unterscheiden sich in ihren IR-Absorptionsspektren. Die α-Form hat nahezu C<sub>2v</sub>-Symmetrie, in der β-Form sind die Hydroxylgruppen unsymmetrisch angeordnet und liegen nicht mehr in der Ringebene<sup>11</sup>). β-Resorcin hat gegenüber dem α-Resorcin zusätzliche Absorptionsbanden bei 520, 580 und 1220 cm<sup>-1</sup>. Die OH-Deformationsschwingungen zwischen 1200 und 1400 cm<sup>-1</sup> liegen in beiden Modifikationen vor. Sie unterscheiden sich jedoch infolge der Polymorphie in Frequenzlage und Intensität. Auffallend ist die Aufspaltung der γ-Bande bei 680 cm<sup>-1</sup> und der ω-Bande bei 550 cm<sup>-1</sup>. Die Spektren von KBr-Preßlingen der beiden Modifikationen lassen die gleichen charakteristischen Unterschiede erkennen, wie Spektren polykristalliner Schichten, die mit linear polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Auch unterhalb des Umwandlungspunktes (71 °C) hält sich die β-Modifikation mehrere Monate stabil. Das Beispiel des Resorcins zeigt, daß Proben ein- und derselben Substanz bei gleicher Aufnahmetechnik infolge Polymorphie unterschiedliche Spektren geben können.

<sup>9</sup>) J. Brandmüller u. H. Moser, Z. angew. Physik 9, 567 [1957]; J. Brandmüller u. H. W. Schröter, Z. Physik 149, 131 [1957].

<sup>10</sup>) Zuerst wurde von Harrand u. Schorygin auf diesen Effekt hingewiesen. Vgl. die zusammenfassende Darstellung J. Behringer u. J. Brandmüller, Z. Elektrochem. 60, 643 [1956].

<sup>11</sup>) Vgl. H. Lautz, Z. physik. Chemie 84, 611 [1913]; A. R. Ubbeholde u. J. M. Robertson, Nature [London] 140, 239 [1937]; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 167, 122, 136 [1938].

W. KIMMER, Schkopau: *Beitrag zur infrarot-spektroskopischen Kautschukanalyse.*

Anstatt zur quantitativen Bestimmung von isomeren (1,2-, 1,4-cis- und 1,4-trans-)Kautschuk-Mischungen die Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten von entsprechenden isomeren Olefinen zu gewinnen, wurden sie von Kautschuk-Mischungen abgeleitet, die nur zwei Kautschuk-Isomeren enthalten und die sich hinsichtlich des Isomeren-Anteils stark unterscheiden. Von diesen Mischungen wurden Verdünnungsreihen hergestellt und aus den Infrarotspektren der verdünnten Proben Extinktionskoeffizienten der Kautschuk-Isomeren ermittelt, die sich ungeachtet der prozentualen Zusammensetzung der Mischung in „wahre Extinktionskoeffizienten“ der reinen Komponenten umrechnen lassen. Die Konzentrationen wurden aus dem Jodmonoehlorid-Verbrauch der Verdünnungsproben bestimmt.

M. ROHMER, Duisburg: *Methylgruppen-Bestimmung in Polyäthylen.*

Der Methylgruppen-Gehalt (CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>) von Paraffinen und Olefinen ist dem Verhältnis der IR-Absorptionen bei 1378 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>) und 1370 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>) proportional. Die Eichkurve zur Bestimmung sehr kleiner CH<sub>3</sub>-Gehalte (0,2–3,2 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>) in Niederdruck-Polyäthylen wurde an Mischungen mit verschiedenen Polypropylen-Gehalten ermittelt. Sie ließ sich mit Werten, die aus Spektren langkettiger Paraffine und Olefine des Spektrenkataloges des amerikanischen Petroleuminstitutes berechnet wurden, verlängern<sup>12</sup>).

H. LUTHER, H. MEYER und H. LOEW, Clausthal: *Infrarotspektroskopische und dielektrische Messungen über die Wechselwirkung zwischen Weichmachern und Polyvinylchlorid und deren Einfluß auf die Weichmacherwanderung.*

Über die Wechselwirkung zwischen Weichmachern und Polyvinylchlorid bestehen verschiedene Auffassungen. Entweder sollen sich zwischen Kunststoffen und Weichmachern Assoziate in stöchiometrischen Verhältnissen ausbilden. Dann könnte neben dem assoziativ gebundenen noch „freier“ Weichmacher vorhanden sein. Oder es treten statistische Nahordnungen auf, so daß man nicht von „freien“ und „gebundenen“ Weichmachern sprechen kann. Zur Untersuchung dieser Frage wurden gemessen:

1. Die Lage des Maximums der CO-Bande von Alkyl-phthalaten in Misch-Reihen mit Polyvinylchlorid.
2. Die Lage des Maximums der dielektrischen Verluste in den gleichen Systemen.
3. Die Flüchtigkeit von Weichmachern aus PVC-Folien.
4. Die Verteilung des Weichmachers in PVC-Folien nach Bewitterung.

Es zeigte sich, daß die Diffusionskoeffizienten der Weichmacher in den Kunststoff-Folien nur schwach konzentrationsabhängig waren, solange die Systeme über der Einfrier-temperatur gehalten wurden. Im Einfrierbereich veränderten sie sich stark. Oberhalb des Einfrierbereiches waren sie Funktionen des Dampfdruckes der Weichmacher und des mittleren Molekulargewichtes der Kunststoffe. Verschiedene Diffusionskoeffizienten für „gebundene“ und „freie“ Weichmacher ergaben sich also nicht. Mit Hilfe der Infrarotmikroskopie konnten Konzentrationsprofile der Weichmacher in neu hergestellten und in bewitterten Kunststoff-Folien bestimmt werden.

B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESSE, Berlin: *Einfache Einrichtung zur Aufnahme der Raman-Spektren von Festkörpern, Raman-Spektren von Harnstoff-Molekülverbindungen.*

Es wurde eine Raman-Flüssigkeits- und Festkörperapparatur beschrieben, bei der zur Aufnahme von Flüssigkeitsspektren nur 0,6 bzw. 0,06 ml Substanz benötigt werden. Für Festsubstanzspektren sind 100–1000 mg Substanz erforderlich, es kann aber auch das Spektrum von 5–10 mg Substanz im Schmelzpunktsrohr aufgenommen werden. Ein Glasspektrograph der Fa. Fuess, Modell 105 (Kameraöffnung 1:10) wurde benutzt, als Lichtquelle diente ein Osram-Spektralbrenner Hg bzw. HgS mit 50 W Leistung. Die zur Anregung des Streuspektrums dienende Linie 4358 Å wird mit Interferenz-Doppellinien- und Bandfiltern ausgesondert. Die Belichtungszeit, die sich stark nach Menge und Art der Substanz richtet, liegt zwischen 5 min und 15 h. Während dieser Zeit arbeitet die Apparatur ohne Kühlung und Wartung. Es wurden die Raman-Spektren von Harnstoff- und Thioharnstoff-Einschlußverbindungen und einigen anderen Harnstoff- und Thioharnstoff-Komplexen aufgenommen. Aus den Spektren kann man ersehen, ob eine Einschlußverbindung vorliegt und welcher Art die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten sind. Bei den Einschlußverbindungen ist das Spektrum der eingeschlossenen

<sup>12</sup>) Die mitgeteilten Ergebnisse weichen erheblich von den von Stowinski, Walter und Miller (J. Polymer. Sci. 19, 353 [1958]) gefundenen ab.

Komponenten nahezu unverändert, die Raman-Linien des Harnstoffs und Thioharnstoffs sind mehr oder weniger verschoben, die Verschiebungen sind bei allen untersuchten Einschlußverbindungen identisch. Bei den Komplexverbindungen sind keine oder nur wenige Linien der Harnstoffe verschoben, einige Linien der Komplexpartner zeigen stärkere Veränderungen.

**B. STARCK und R. MECKE**, Freiburg/Brs.: *Vergleichende Intensitätsmessungen an disubstituierten Benzol-Derivaten.*

Die quantitative Infrarotanalyse beruht auf dem *Lambert-Bouguer*-Gesetz, nach dem die Konzentration einer Komponente eines Gemisches ihrem Extinktionsanteil proportional ist. Die substanzcharakteristische Extinktion kann nun als maximale oder als integrale Extinktion einer typischen Bande angegeben werden. Der Maximalextinktion haftet der Mangel an, daß sie keineswegs eine molekulare Eigenschaft ist, sondern von vielen äußeren Einflüssen, insbesondere vom Meßgerät, abhängt. Nur wegen ihrer einfachen Bestimmbarkeit ist sie bisher für die meisten quantitativ-analytischen Arbeiten verwendet worden. Die integrale Extinktion ist dagegen eine substanzspezifische Größe, die auch für die qualitativen Analysen zunehmende Bedeutung erlangt. Es wurden die drei von *Ramsay*<sup>13)</sup> angegebenen Verfahren diskutiert, nach denen der integrale Extinktionskoeffizient bestimmt werden kann. Besonders geeignet ist ein Näherungsverfahren, bei dem der Reziprokwert der integralen Absorption (Komplementwert der Durchlässigkeit) als Variable benutzt wird, wodurch das Umrechnen von Durchlässigkeiten in Extinktionen entfällt und die vom Gerät geschriebene Durchlässigkeitskurve direkt integriert werden kann. Trägt man das Reziproke dieses Integralwertes als Funktion der maximalen Extinktion auf, so erhält man für verschiedene Schichtdicken Meßpunkte, die extrapoliert den integralen Extinktionskoeffizienten zu bestimmen gestatten. Als Integrationsvariable scheint  $\frac{1}{\lambda} d\lambda$  bzw.  $\frac{1}{\nu} d\nu$  besonders geeignet und von Modellvorstellungen frei zu sein.

**R. NEEB**, Mainz: *IR-spektrographische Analyse von Aluminium-, Gallium- und Indium-Oxalat-Gemischen.*

Es wurde untersucht, ob Elemente, die sich chemisch schwer trennen lassen, durch IR-spektrographische Analyse ihres Oxalat-Gemisches bestimmt werden können<sup>14)</sup>. Aluminium-, Gallium- und Indium-Oxalate wurden gemeinsam aus schwach saurer Lösung ausgefällt, von den bei 130 °C getrockneten Niederschlägen wurden KBr-Preßlinge hergestellt und das Mischungsverhältnis der Elemente aus den Extinktionen der reinen Oxalate bei verschiedenen charakteristischen Banden zwischen 15,5 und 25,1  $\mu$  berechnet. Trotz des Fehlers, der in der Herstellung des Preßlings liegt, beträgt der relative Fehler von Aluminium-Gallium-, Aluminium-Indium- bzw. Gallium-Indium-Bestimmungen stets nur etwa 1 %.

**F. ECKARDT und H.-O. HEINZE**, Oberhausen: *Beiträge zur Chemie und Struktur der Cumaronharze unter Berücksichtigung der IR-Spektroskopie und der Gaschromatographie.*

Cumaronharze bilden sich bei der Polymerisation von monomerem Cumaron und von Inden, wobei letztere Komponente bis 90 % der technischen Cumaronharze ausmachen kann. Es wurde gezeigt, daß sich die Gleichförmigkeit des technischen Produktes durch IR-spektroskopische und gaschromatographische Analyse kontrollieren läßt und daß sich Abbauerscheinungen durch Oxydation, die sich äußerlich in einer Vergilbung bemerkbar machen, spektroskopisch gut verfolgen lassen. Die Bildung von Fulven konnte dabei nachgewiesen werden.

### 3. UV- und Lumineszenzspektrographie

**B. HAMPEL**, Darmstadt: *Die Messungen der UV-Absorption im Bereich von 185–200 m $\mu$  mit normalen Quarz-Spektralphotometern.*

Bei einer Spülung des Monochromators mit Stickstoff und unter Benutzung von Schichtdicken bis höchstens 1 mm können in Spektralphotometern, die Quarz-Monochromatoren mit verbesserter Durchlässigkeit im kurzwelligen UV besitzen, Messungen bis zu 185 m $\mu$  ausgeführt werden. Ein DK2-Gerät von Beckman läßt sich so zur Analyse von Verbindungen mit drei- und vierfach substituierten isolierten Doppelbindungen (z. B. Steroide), die bei 191 bzw. 204 m $\mu$  absorbieren, verwenden.

**E. LIPPERT, U. STEIGER und W. VOSS**, Stuttgart: *Messungen von Lumineszenzspektren mit Hilfe von Vergleichsstandards und eines registrierenden Wechsellicht-Spektralphotometers.*

Bei der Messung der relativen spektralen Energie- oder Quantenverteilung von Lumineszenzlicht treten im Vergleich zur Mes-

sung von Absorptionsspektren zusätzliche Schwierigkeiten auf. Intensitätsschwankungen des Erregerlichtes, die inkonstante spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Spektrometers und andere Fehlerquellen haben dazu geführt, daß an Stelle spektraler Verteilungsfunktionen meist nur der Intensitätsauschlag des Apparates als Funktion der Wellenlänge angegeben wird. Um die Vorteile der in der Intensitätsspektroskopie üblichen Wechsellicht-Spektralphotometer ausnützen zu können, muß ein Vergleichslicht bekannter spektraler Intensitätsverteilung zur Verfügung stehen, dessen Intensität von der gleichen Größenordnung wie das der Probe ist und zeitlich in gleicher Weise wie die Intensität des Meß- und Erregerlichts schwankt. Als Lichtquelle für den Vergleichsstrahl wurden fluoreszierende Lösungen ausgewählt, deren Fluoreszenz von der gleichen Lampe angeregt wird wie die Lumineszenz der Probe. Die spektrale Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes dieser Vergleichsstandards wurde mit Hilfe einer Wolfram-bandlampe bekannten spektralen Emissionsvermögens und eines UV-Standards gemessen.

### 4. Massenspektroskopie

**R. TAUBERT**, Braunschweig: *Theorie der Massenspektren.*

Die zur Zeit bekannten Ansätze zu einem theoretischen Verständnis der Massenspektren führen zu grundsätzlich verschiedenen Vorstellungen über Ionisation und Dissoziation von einfachen zweiatomigen Molekülen einerseits und mehratomigen Molekülen mit einer großen Zahl innerer Freiheitsgrade andererseits. Während bei einfachen zweiatomigen Molekülen für den Dissoziationsvorgang allein der durch den Anregungsprozeß (Elektronen- oder Photonenstoß) primär erreichte Zustand des Molekül-Ions maßgebend ist und Dissoziation unmittelbar aus diesem Zustand heraus erfolgt, besteht beim mehratomigen Molekül die Möglichkeit einer statistischen Verteilung der Anregungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade – z. B. durch strahlungslose Übergänge –, bevor eine Dissoziation stattfindet. Falls das resultierende Bruchstück-Ion noch genügend innere Energie hat, kann sich dieser Vorgang wiederholen. Das Massenspektrum eines mehratomigen Moleküls ist somit als Ergebnis einer Folge unimolekularer Zerfallsreaktionen zu interpretieren.

**C. BRUNNÉ**, Bremen: *Zusatzeinrichtungen für Massenspektrometer zur Analyse höherer Kohlenwasserstoffe und zum Nachweis von Spuren.*

Durch die Entwicklung neuer Geräteelemente und Zusatzgeräte, insbesondere einer neuen Ionenquelle, wurde es möglich, mit einem Atlas-Massenspektrometer CH 4 ohne Doppelfokussierung bei guter Intensität ein Auflösungsvermögen von  $M/\Delta M = 1800$  zu erreichen. Die Verwendung eines Sekundärelektronen-Vervielfachers als Ionenstromverstärker gestattet die Nachweisgrenze erheblich herabzusetzen, was besonders für die Analyse von Spuren-Verunreinigungen von großer Bedeutung ist. Da der Dampfdruck höherer Kohlenwasserstoffe und anderer hochsiedender Substanzen, die untersucht wurden, bei Zimmertemperatur für den Einlaß in das Massenspektrometer zu gering ist, wurden zwei Einlaßsysteme entwickelt, von denen das eine bei 150 °C, das andere bei 350 °C betrieben werden kann.

**H. D. BECKEY**, Bonn: *Vereinfachte Massenspektren durch eine Feldemissions-Ionenquelle.*

Bei der Massenspektrometrie ergeben sich oft Schwierigkeiten, wenn in der Analysen-Probe eine Komponente in sehr geringer Konzentration nachgewiesen und bestimmt werden soll, deren Massenspektrum von den Bruchstückionen anderer Komponenten mit oft um Zehnerpotenzen höheren Intensitäten überlagert ist. Auch in Fällen, die weniger ungünstig liegen, wäre eine Vereinfachung der oft recht komplizierten Massenspektren und ein stärkeres Hervortreten der Parentpeaks wünschenswert. Ersetzt man die allgemein übliche Elektronenstoß-Ionenquelle durch eine Feldemissions-Ionenquelle<sup>15)</sup>, so erhält man stark vereinfachte Spektren. Diese Ionenquelle besitzt einen Ionisierungsraum, der mit dem zu untersuchenden Gas mit einem Druck von  $10^{-8}$  Torr gefüllt ist; in ihm wird von einer feinen Metallspitze mit einem Krümmungsradius von etwa  $10^{-5}$  cm durch Anlegen einer positiven Spannung bis zu etwa 20 kV eine elektrische Feldstärke von maximal  $5 \cdot 10^6$  V/cm erzeugt. Die auf die Spitze auftreffenden Moleküle werden infolge der hohen Feldstärke durch den Tunnel-effekt ionisiert. Da hierbei im allgemeinen keine Energie übertragen wird, bilden sich auch kaum Bruchstücke des Moleküls. Während zum Beispiel Benzol ein Elektronenstoß-Massenspektrum mit 19 Peaks über 1 % des Basispeaks hat, weist das Feldelektronen-

<sup>13)</sup> D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 [1952].

<sup>14)</sup> Vgl. R. G. Charles u. a., Spectroch. acta 8, 1 [1956]; J. E. Phillips u. J. F. Deye, Analyt. chim. Acta 17, 231 [1957].

<sup>15)</sup> M. G. Inghram u. R. Gomer, J. chem. Physics 22, 1279 [1954]; J. Naturforsch. 10a, 863 [1955]; R. Gomer u. M. G. Inghram, J. Amer. chem. Soc. 77, 500 [1955].

Massenspektrum den Parentpeak und den ihm mit  $^{13}\text{C}$  isotypen Peak auf. Infolge zu großer Intensitätsschwankung kann die Feld-elektronen-Massenspektrometrie noch nicht in der quantitativen Analyse eingesetzt werden, jedoch durchaus mit Erfolg in der qualitativen Analyse und zur Spurensuche. Komponenten im Verhältnis  $1:10^4$  bis  $1:10^6$  konnten noch nebeneinander nachgewiesen werden. Wie weit die Feldemissions-Massenspektrometrie als analytische Methode allgemeine Bedeutung erlangen wird, ist von weiteren Entwicklungsarbeiten abhängig. Für die Untersuchung des Verhaltes von Molekülen unter dem Einfluß sehr hoher elektrischer Felder und für den Nachweis freier Radikale<sup>16)</sup> und höherer Ionenassoziate<sup>17)</sup> scheint sie heute schon geeignet.

<sup>16)</sup> H. D. Beckey, Naturwissensch. 45, 259 [1958]; Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>17)</sup> H. D. Beckey u. W. Groth, Z. physik. Chem., N. F., im Druck.

## Tagung französisch-deutscher Chemiker, Lyon-Tübingen

27. bis 29. April 1959 in Tübingen

M. PRETTE und R. BACHELARD, Lyon: *Feinverteiltes Nickel aus Nickelformiat*.

Zur Herstellung feinverteilten Nickels, wie es sowohl für die Kontaktkatalyse als auch zur Herstellung von Gegenständen aus gesintertem Metall oder gesinterten Legierungen benötigt wird, bedient man sich der thermischen Zersetzung von Nickelformiat.

Um einen hohen Verteilungsgrad zu erhalten, setzt man dem Nickelformiat begrenzte Mengen eines isomorphen Formiats eines nicht reduzierbaren Metalls (z.B. Magnesium- oder Calciumformiat) zu. Durch kleine Mengen solcher Zusätze wird die spezifische Oberfläche des gewonnenen Nickels beträchtlich vergrößert. Diese Vergrößerung ist teils durch eine stärkere Verteilung des erzeugten metallischen Nickels bedingt, teils dadurch, daß im festen Endprodukt eine oder mehrere nichtmetallische Phasen (nicht reduzierbares Oxyd; unter den Arbeitsbedingungen unvollkommen zerlegbares Formiat) vorhanden sind.

Durch Adsorption von CO an das gewonnene Nickel läßt sich der metallische Anteil an der Gesamtoberfläche des festen Stoffes ermitteln. Auf Grund dieser Angabe können die Oberflächeneigenschaften des mehrphasigen festen Stoffes, seine Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften, chemische Beständigkeit usw. vorausgesagt werden.

G. KORTÜM, Tübingen: *Über photochemische Reaktionen von Anthracen in adsorbiertem Zustand*.

Für die Untersuchung von Reaktionen zwischen festen Stoffen oder von adsorbierten Stoffen an festen Oberflächen eignet sich besonders die Messung des relativen diffusen Reflexionsvermögens  $R_{\infty}$  als Funktion von Zeit, Temperatur, Bestrahlungsdauer, Druck einer mit dem Stoff reagierenden Gasphase und anderer Variablen. Mit dieser Methode wurde die Oxydation von Anthracen, das an verschiedenen Adsorbentien adsorbiert war, durch molekularen Sauerstoff als Funktion der Bestrahlungsdauer mit UV-Licht untersucht. Diese photochemische Reaktion, die in flüssiger Phase (z. B. in  $\text{CCl}_4$ -Lösung) außerordentlich langsam abläuft (statt dessen beobachtet man dort Dianthracen-Bildung), wird durch verschiedene Adsorbentien verschieden stark katalytisch beschleunigt. Es entsteht dabei Anthrachinon, das nach Elution des Reaktionsproduktes aus dem Adsorbens mittels seines Durchsichtsspektrums identifiziert werden kann. An  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Adsorbens geht die Oxydation unter Rotfärbung weiter, es entsteht ein Farblack, der sich nur mit Säuren aus dem Adsorbens eluieren läßt, und dessen organische Komponente sich als 1.8-Dihydroxy-anthrachinon erwies. Auch Anthrachinon selbst läßt sich unter diesen Bedingungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalytisch zu dem Alizarin-Isomeren oxydieren.

P. LANASPÈZE und CH. EYRAUD, Lyon: *Struktur und Änderung der Natriumaluminat-Lösungen*.

Die physikalisch-chemischen Tests an Natriumaluminat-Lösungen beliebiger Alkalität (Lichtdiffusion, Ramanspektrometrie, Translations-Diffusion usw.) sprechen für ein einziges Aluminiumion in der Form  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ . Je nach den Konzentrationen beobachtet man drei Ausfällzonen und eine Stabilitätszone: Ausfällung von  $\alpha$ -Gel, von kristallinischem Trihydrat und von Natriumaluminat-Kristallen. Bei gänzlicher Abwesenheit von Keimen ist es unmöglich, einen Trihydrat-Niederschlag zu erhalten. In erstarrtem Zustand hingegen verläuft die Kernbildung schnell und von selbst. Das Bayersche „Ausführen“ ist tatsächlich eine mikrokristallinische Erscheinung ohne jede Makromolekularbeitteilung.

H. HINTENBERGER und H. VOSHAGE, Mainz: *Experimente zur Isolierung und zur massenspektrometrischen Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen*.

Im Hochvakuum verdampfen von glühenden Metalloberflächen Alkalimetalle fast vollständig als positive Ionen. Es wurde eine auf diesem Effekt beruhende „Oberflächen“-Ionenquelle beschrieben, mit der sich Cäsium-, Rubidium- und Kaliumhaltige Proben analysieren lassen. Die Ionenladung am Auffänger des Massenspektrometers ist proportional der verdampften Alkalimenge. Noch  $10^{-12}$  g Cäsium konnten bestimmt werden. Alkalianalysen in Mineralien und Meteoriten ( $10^{-8}$  g/g Meteorit) lassen sich massenspektrometrisch durchführen. Bei Kalium-Bestimmungen in Meteoriten konnte nachgewiesen werden, daß mindestens 10% des Kaliums durch kosmische Strahlung aus Eisen entstanden sein muß. [VB 201]

A. KNAPPWOST, Tübingen: *Fortschritte auf dem Gebiet der kollektivparamagnetischen Teilchengrößenbestimmung*.

Die Bestimmung des Volumens  $v$  oder der Linearausdehnung  $d$  magnetisierter Bereiche ( $5 \text{ \AA} < d < 100 \text{ \AA}$ ), die entweder frei oder in einem Wirtsgitter kohärent oder inkohärent vorliegen, ist z. B. für die Katalysatorforschung, die Kinetik der Aushärtung metallischer Mischkristalle und die Quantentheorie der spontanen Magnetisierung von Bedeutung. Eine Bestimmungsgleichung für  $v$  liefert das Curiesche Gesetz für kollektivparamagnetische Bereiche<sup>1)</sup>.

$$\chi = \frac{I_{sp} \cdot v}{3 \rho k T}$$

$\chi$ : Massenssuszeptibilität bezogen auf die Masse der Teilchen  
 $I_{sp}$ : Spontane Magnetisierung  
 $\rho$ : Dichte der Teilchen  
 $k$ : Boltzmann-Konstante  
 $T$ : Absolute Temperatur

$I_{sp}$  ist im Gebiet  $d < 100 \text{ \AA}$  eine Teilchengrößen- und Temperaturfunktion. Sie wird durch ein Iterationsverfahren berücksichtigt. Die dafür nötige Funktion  $I_{sp} = f(d, T)$  wurde bisher einem Diagramm von Crittenden und Hoffmann<sup>2)</sup> entnommen, das sich im wesentlichen auf eine Spinwellentheorie von Klein und Smith<sup>3)</sup> stützt. Wegen  $I_{sp} = f(d, T)$  dürfte das Curiesche Gesetz  $\chi = \frac{\text{const}}{T}$  nicht erfüllt sein. Messungen an Co-Cumuli, die bei der Entmischung von Cu-Co-Mischkristallen entstehen, und an  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Aerosolen zeigen jedoch die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes über einen Temperaturbereich von einigen hundert Grad. Die theoretischen Ergebnisse von Klein und Smith und die nicht hinreichenden experimentellen Bestätigungen widersprechen übrigens auch dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik, so daß das Diagramm von Crittenden und Hoffmann nicht brauchbar ist.

Durch Kombination der Gleichungen für das Curiesche Gesetz und für die neue Argumentmethode<sup>4)</sup> lassen sich aber zwei Gleichungen für  $I_{sp}$  und  $v$  gewinnen, so daß zur Bestimmung der Teilchengröße die Funktion  $I_{sp} = f(d, T)$  nicht bekannt zu sein braucht, sondern an Co-Cumuli verschiedener Teilchengröße auf diese Weise experimentell ermittelt werden konnte.

Da aber die Probleme bei der praktischen Anwendung der magnetischen Methoden zur Teilchengrößenbestimmung häufig so liegen, daß man nur mit einer der beiden Methoden arbeiten kann, wurde von Knappwost und Rust eine Theorie der spontanen Magnetisierung kollektivparamagnetischer Bereiche entwickelt, die die Funktion  $I_{sp} = f(d, T)$  liefert. Die Ergebnisse der Theorie sind mit dem 3. Hauptsatz verträglich und konnten experimentell geprüft werden.

K. BRODERSEN und G. RAUSCHER, Tübingen: *Radiochemische Untersuchungen über den Mechanismus der Mercurierung von Ammonium-Ionen in wäßrigen Lösungen mit Quecksilber-203*.

Zur Klärung der Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Mercurierung von Ammonium-Ionen in wäßrigen Lösungen wurde 1 Mol „schmelzbares Präzipitat“,  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , durch Behandeln mit einer verd. Ammoniumacetat-Lösung (2 g/100 ml), die 1 Mol  $^{203}\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  enthält, zum „unschmelzbaren Präzipitat“,  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ , umgesetzt. Für den Verlauf der Mercurierungsreaktion können zwei Wege diskutiert werden:

<sup>1)</sup> A. Knappwost, Z. physik. Chem. N. F. 12, 30 [1957]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1328 [1957].

<sup>2)</sup> E. C. Crittenden u. R. W. Hoffmann, Rev. mod. Physics 25, 310 [1953].

<sup>3)</sup> M. J. Klein u. R. S. Smith, Physic. Rev. 79, 214 [1950].

<sup>4)</sup> A. Knappwost, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 278 [1959].

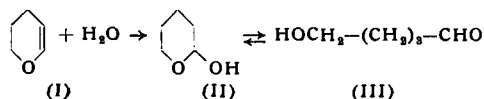
1. Es können Protonen aus dem Bodenkörper in die Lösung gelangen und dort vom Ammoniak gebunden werden, während sich gleichzeitig Hg-N-Bindungen mit den  $^{203}\text{Hg}$ -Atomen der Lösung bilden.

2. Es können Protonen aus dem Bodenkörper zusammen mit  $\text{NH}_3$ -Gruppen desselben als Ammonium-Ionen in die Lösung austreten, wobei die frei gewordenen Valenzen sich im Bodenkörper zu neuen Hg-N-Bindungen schließen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Mercurierung gemäß dem unter 2. diskutierten Mechanismus verläuft. Dabei mußten die beiden heterogenen Austauschreaktionen zwischen  $(^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$  einerseits und  $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  andererseits untersucht und berücksichtigt werden.

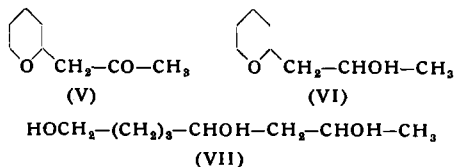
J. COLONGE und P. CORBET, Lyon: Über einige Eigenschaften des 2-Hydroxy-tetrahydropyrans.

Das Hydratisierungsprodukt des 2,3-Dihydropyrans (I) existiert in den isomeren Formen II und III.

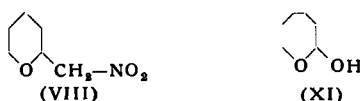


Um die Reaktionen der Aldehyd-Funktion mit Verbindungen mit einer aktiven Methylengruppe zu untersuchen, wurde das Hydratisierungsprodukt mit Ketonen und mit Nitromethan umgesetzt. In allen Fällen entstanden nur Tetrahydropyran-Verbindungen (IV).

Mit Aceton erhält man das 2-Acetonyl-tetrahydropyran (V), das zum entspr. sek. Alkohol VI hydriert werden kann, welcher durch Einwirkung von Acetylchlorid und anschließend von Natriumacetat zum Triacetat des Triols VII führt.



Mit Nitromethan erhält man das Nitro-Derivat VIII, dessen Reduktion 2-Aminomethyl-tetrahydropyran (IX) liefert; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht 2-Hydroxymethyl-tetrahydropyran (X) und durch Umlagerung nach Demjanow 1-Hydroxy-1,6-epoxyhexan (XI).



Bei der Kondensation von II mit Aceton entsteht als Nebenprodukt XII, ein Derivat von XIII, welches seinerseits durch Selbstkondensation erhalten wird.



XIII reagiert ähnlich wie II, z. B. mit Ketonen und Grignard-Verbindungen.

W. HÜCKEL, Tübingen: Umlagerungen 1-substituierter Pinane.

Aschan und Meerwein zeigten, daß die Bildung von Bornyl- und Fenchylchlorid aus Pinen und Chlorwasserstoff über das tert. Pinenhydrochlorid geht. Von diesem muß es zwei Stereoisomere, 1-Chlor-cis-pinan und 1-Chlor-trans-pinan, geben. Experimentelle Untersuchungen über die mögliche Bedeutung dieser Stereoisomerie für die Richtung der Umlagerung liegen bisher nicht vor. Es wurden deshalb Methylpinol (I), sterisch einheitlich erhalten durch Grignardierung von Nopinon, und Pinenhydrat (II), erhalten neben I im Verhältnis 4:1 durch reduktive Spaltung des sterisch nicht einheitlichen  $\beta$ -Pinenoxids mit  $\text{LiAlH}_4$  oder Kalium, mit der stöchiometrischen Menge Chlorwasserstoff in trockenem Äther umgesetzt. II reagiert momentan unter Abscheidung von Wasser und gibt ein stark ungesättigtes Reaktionsprodukt, welches seine Drehung nicht mehr ändert. I reagiert langsam, die Drehung nimmt erst zu, dann langsam ab; bis zur Erreichung des Drehungsmaximums in etwa  $1\frac{1}{2}$  h ist das Reaktionsprodukt gesättigt. Nach der Behandlung mit alkoholischer Lauge wurden durch gaschromatographische Analyse gefunden:

	$\alpha$ -Pinen	Limonen	Limonen-HCl	Fenchylchlorid	Bornylchlorid
Aus I	viel, beweisend für 1-Chlorpinan	viel	wenig	Hauptprodukt	wenig
Aus II	viel	viel	wenig	etwa gleiche Mengen	

$\alpha$ -Pinen lieferte mit der stöchiometrischen Menge HCl in Dimethyläther bei  $-70^\circ\text{C}$  und anschließender Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Lauge die gleichen Verbindungen in ungefähr demselben Verhältnis wie II neben erheblichen Mengen unveränderten  $\alpha$ -Pinsens; es ist demnach nicht unwahrscheinlich, daß ihre Bildung aus Pinenhydrat größtenteils über  $\alpha$ -Pinen geht.  $\beta$ -Pinen wird auf dem gleichen Wege praktisch vollständig umgesetzt, wobei als Hauptprodukte Limonen und Bornylchlorid entstehen; Fenchylchlorid wird nur in Spuren gebildet.

Im Zusammenhang mit diesen Reaktionen, den Bildungsweisen und physikalischen Eigenschaften wurden die Konfigurationen von I, II und  $\beta$ -Pinenoxyd am Modell erörtert und mit denen von Methylcampheniol, Camphenhydrat und Camphenoxyd verglichen.

J. CHOPIN und M. CHADENSON, Lyon: Neue Synthesen einiger Hydroxyflavanone.

Kondensation von 2,4-Dihydroxy-3,6-dimethoxy-acetophenon mit Benzaldehyd und anschließender saurer Ringschluß liefert 5,8-Dimethoxy-7-hydroxyflavanon (I), dessen selektive Entmethylierung in 5 mit Aluminiumchlorid in Benzol-Äther zu 5,7-Dihydroxy-8-methoxyflavanon (II) führt. Neben II entsteht durch gleichzeitige Entmethylierung in 5 und 8 das 5,7,8-Trihydroxyflavanon. Durch Anwendung der gleichen Methode auf 5,7,8-Trimethoxyflavanon erhält man 5,8-Dihydroxy-7-methoxyflavanon (III), während unter denselben Bedingungen das 5,6,7-Trimethoxyflavanon nur in 5-Stellung entmethyliert wird. III wurde ferner durch selektive Methylierung des 5,6,7-Trihydroxyflavanons (IV) mit Diazomethan bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, was auf eine bei diesen Bedingungen ungewöhnliche Umlagerung schließen läßt und umso überraschender ist, als die vollständige Methylierung von IV normalerweise zum 5,6,7-Trimethoxyflavanon führt.

G. OPITZ, Tübingen: Vinylamine und ihre Salze.

Zur Synthese von Enaminen aus Carbonyl-Verbindungen eignen sich Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin wesentlich besser als offene sek. Amine. Am stabilsten sind die aus Cyclopentanon und Cyclohexanon bzw. aus Isobutyraldehyd, 2-Äthylbutanal und 2-Äthylhexanal in guten Ausbeuten gewonnenen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -verzweigten Enamine. Da die Beständigkeit mit der Kettenlänge (Heptanal, Isovaleraldehyd, Butyraldehyd, Propionaldehyd, Acetaldehyd) rasch abnimmt, erhält man die unsubstituierten Vinylamine nur in geringer Menge.

Die bei tiefer Temperatur dargestellten Hydrochloride bzw. Hexachlorostannate zeigen unabhängig vom Verzweigungsgrad im IR keine Ammonium-Schwingungen, sondern wie das N-Methylen-piperidiniumchlorid eine scharfe Bande bei  $6\mu$  und im UV ein Maximum bei 220–230 m $\mu$ . Chemisch läßt sich die Immonium-Struktur durch die glatte Umsetzung der Hydrochloride mit Diazomethan zu  $\beta$ -Chloraminen beweisen. Dagegen stößt die Absättigung der Carbenium-Lücke durch die anionischen Reste von  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ,  $\text{LiAlH}_4$  und KCN wegen der konkurrierenden Enamin-Rückbildung und der geringen Löslichkeit der Salze in inerten Solventien auf Schwierigkeiten.

Von den durch Einwirkung der entspr. Säurechloride auf 1-Piperidino-propen in Gegenwart von Triäthylamin gewonnenen vinylogenen Carbon-, Sulfen- und Sulfonsäureamiden liefern die vinylogenen Sulfonsäureamide teils Immoniumsalze, teils stabile, nicht-hydrolysierbare Ammoniumsalze. Vinyloge Sulfenamide bilden hygroskopische Immoniumsalze, vinyloge Carbonamide durch Aufnahme eines Protons am Kohlenstoff (1-Piperidino-2-benzoyl-propen) oder am Sauerstoff (1-Piperidino-2-acetyl-propen) ebenfalls Immoniumsalze.

Die Alkylierung des 1-Pyrrolidino-cyclohexens in 2- und 2,6-Stellung läßt sich durch Zugabe von Äthyl-dicyclohexylamin beträchtlich verbessern. Mit  $\omega,\omega'$ -Dijodalkanen entstehen nach der Hydrolyse teils 2-Alkenyl-cyclohexanone, teils  $\omega,\omega'$ -Di-[cyclohexanonyl-(2)]-alkane. 1,4-Dijodbutan liefert in 15-proz. Ausbeute das bisher nicht bekannte Bicyclo-[4.3.1]-decanon.

EUGEN MÜLLER und H. HUBER-EMDEN, Tübingen: N-Methylierung von Aminen mit Diazomethan (vorgetr. von H. Huber-Emden).

Prim- und sek. Amine lassen sich mit Diazomethan zu einem Gemisch von sek. und tert. bzw. zu tert. N-methylierten Aminen methylieren, wenn man der Reaktionslösung Borfluorid-Ätherat

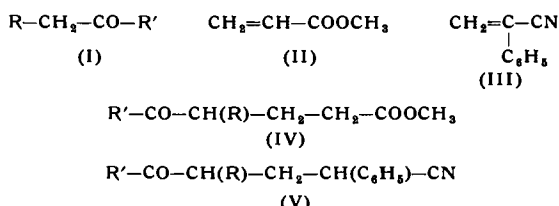


als Katalysator beifügt. Die von Borfluorid-ätherat ausgelöste Polymerisation des Diazomethans zu Polymethylen<sup>5)</sup> kann durch einen größeren Amin-Überschuß unterdrückt werden. Sie ist nicht zu beobachten, wenn man die gesondert hergestellten Amin-borfluorid-Komplexe im überschüssigen Amin löst und darauf Diazomethan einwirken läßt.

Ammoniumsalze reagieren mit Diazomethan ebenfalls unter N-Methylierung, wenn man als sauren Bestandteil eine schwer oder nicht veresterbare Säure wählt. Am besten hat sich die Tetrafluorbor-säure bewährt. Ammonium-tetrafluorborate reagieren, in inerten Lösungsmitteln oder im überschüssigen Amin gelöst, mit Diazomethan wie die Amin-borfluorid-Komplexe. Jedoch geht die Methylierung hier bis zur quartären Stufe.

J. DREUX, R. BERTOCCHIO und R. LONGERAY, Lyon: Zur Untersuchung von gesättigten Ketonen bei Additionsreaktionen nach Michael.

Im Rahmen der Arbeiten von J. Colonge über die Eigenschaften von Ketonen mit aktiven Methylen-Gruppen (I) wurde deren Addition an Moleküle mit einer Doppelbindung, die  $\alpha$ -ständig durch Funktionen mit negativer mesomerer Wirkung aktiviert ist, wie Methylacrylat (II) und  $\alpha$ -Cyanstyrol (III), untersucht. In alkalischem Medium wurden Additionsverbindungen des Typs (IV) und (V) erhalten.



H. HELLMANN und W. UNSELD, Tübingen: Umsetzungen von o-Fluorphenyl-magnesiumbromid mit tert. Aminen (vorgetr. von H. Hellmann).

Bei Umsetzung von tert. Aminen mit o-Fluorphenyl-magnesiumbromid als Dehydrobenzol-Quelle sind keine einheitlichen Reaktionsprodukte zu erwarten, weil sich dem primär entstehenden Ammoniumbetain mehrere Konkurrenzreaktionen zur Stabilisierung anbieten. Nachdem die Erfahrungen bei den Kondensationsreaktionen der quart. Ammoniumsalze gezeigt hatten, daß diejenigen Reste, welche als Carbenium-Ionen mesomeriestabilisiert sind, den Verband des Ammonium-Ions besonders leicht verlassen, konnte man vermuten, daß mit solchen Resten ausgestattete tert. Amine ihren Betainen Anlaß zur bevorzugten Stabilisierung im Sinne einer Selbstalkylierung in o-Stellung geben würden. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes wurden Methylen-bis-amine, Alkoxy-methyl-amine, Benzyl-dialkyl-amine und Dialkylaminomethyl-phthalimide mit o-Fluorphenyl-magnesiumbromid umgesetzt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, daß sich die Selbstalkylierung trotz dieser für sie günstigen konstitutionellen Voraussetzungen nicht in allen Fällen gegen die Konkurrenzreaktionen durchzusetzen vermag. Das erwartete Ergebnis trat nur bei Umsetzung mit Methylen-bis-aminen deutlich ein. Während Benzyl-dimethyl-amin neben Stilben das Produkt der Stevens-Umlagerung liefert, wirken die Alkoxy-methyl-amine und Dimethylaminomethyl-phthalimid auf das o-Fluorphenyl-magnesiumbromid aminomethylierend im Sinne einer Transaminomethylierungsreaktion unter Beibehaltung des Fluors, d. h. das o-metallierte Fluorbenzol wirkt hier lediglich als Grignard-Verbindung.

H. PACHECO, Lyon: Eine neue Methode zum Nachweis und zur Identifizierung der Flavanole in pflanzlichen Stoffen.

Durch Behandlung der Flavanole mit Essigsäureanhydrid, mit geschmolzenem Natriumacetat und anschließend mit Chlorwasserstoff entstehen farbige Verbindungen vom Typ des Flavylumchlorids. Daneben werden die Flavanole auf Grund der  $R_f$ -Werte, des Spektrums sowie der Produkte, die beim Schmelzen dieser Farbstoffe in alkalischem Medium erhalten werden, identifiziert. Untersuchungen mittels dieser Methode wurden bei Rosengewächsen und Prunus-Arten durchgeführt. In der Platanenrinde wurde ein neues Flavanol gefunden.

G. WEITZEL, Tübingen: Zur Biochemie methyl-verzweigter Fettsäuren.

EUGEN MÜLLER und U. HEUSCHKE, Tübingen: Nitrosierung und Photooximierung des Dekalins<sup>6)</sup> (vorgetr. von U. Heuschkel).

<sup>5)</sup> Vgl. H. Meerwein, diese Ztschr. 60, 78 [1948].

<sup>6)</sup> Vgl. Chem. Ber. 92, 63, 71 [1959].

EUGEN MÜLLER, Tübingen: Zur Kenntnis der Dehydrierung aromatischer Hydroxy-Verbindungen.

Das Verhalten aromatischer Hydroxy-Verbindungen bei der Dehydrierung mit stabilen Aroxylen wurde erläutert.

Während die Dehydrierung von  $\alpha$ -Naphtholen mittels des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy<sup>7)</sup> tief gefärbte Verbindungen chinoider Struktur ergibt, liefert die analoge Dehydrierung von 9-Äthoxy- bzw. 9-Chlor- und 9-Brom-phenanthrol-(10) in ausgezeichneten Ausbeuten Chinoläther. Wie die paramagnetischen Elektronenresonanzuntersuchungen verdünnter Lösungen zeigen, sind diese nur in geringem Maße (weniger als 1%) in Phenanthroxyle zerfallen.

Bei der Dehydrierung von 3.5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-zimtsäure-methylester erhält man eine dimere Verbindung, deren Konstitution aufgeklärt wurde. Das bei der Dehydrierung dieser Verbindung intermediär auftretende instabile mesomere O-C-Radikal kann mit Hilfe des Elektronenresonanzspektrums nachgewiesen werden. Ein möglicher Zusammenhang mit der Biosynthese des Lignins entsprechend den Freudenberg'schen Anschauungen wurde erörtert.

J.-C. MERLIN und M. PÂRIS, Lyon: Untersuchung eines Titan(III)-Chelats in wäßriger Lösung.

Ti<sup>3+</sup> bildet mit Picolinsäure in wäßriger Lösung ein Chelat. Die von Bjerrum angegebene und auf potentiometrischen Messungen beruhende Methode zur Berechnung der Stabilitätskonstanten führt zu  $\log K_0 = 16,23$  für ein Chelat mit der Bruttoformel  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3$ . Die spektrophotometrische Absorptionsmethode im sichtbaren Spektrum ergibt ein ähnliches Resultat ( $\log K_0 = 16,10$ ), so daß das Chelat des Ti<sup>3+</sup> hinsichtlich seiner Beständigkeit mit dem des Fe<sup>3+</sup> verglichen werden kann. Die polarographische Technik liefert infolge der Irreversibilität des Systems  $\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$  in picolinsaurem Medium nicht die gleichen Ergebnisse, doch gestattet sie einen empfindlichen Nachweis und eine Bestimmung der beiden Wertigkeiten des vorliegenden Titans. Das Chelat nimmt bei  $p_H < 3,50$  eine stark rote Färbung an, bei höheren  $p_H$ -Werten ist die Verbindung blau. Die feste Verbindung, die durch Eindampfen der wäßrigen Lösung erhalten wurde, liegt in Form durchsichtiger, sehr hygroskopischer Kristalle vor.

H. MAUSER, Tübingen: Über die Löslichkeit eines festen Stoffes in einem Gemisch zweier Flüssigkeiten.

Die allgemeine Differentialgleichung der Löslichkeitsbeeinflussung eines festen Stoffes wurde abgeleitet. Mit dem Wohlsehen Ansatz für die Aktivitätskoeffizienten findet man damit die Löslichkeit eines schwerlöslichen Stoffes 1 in einem binären Mischlösungsmittel 2 und 3 zu

$$\ln x_1 = x_2 \ln x_1(x_3 = 0) + x_3 \ln x_1(x_2 = 0) + A_{23}x_3 - A_{23}x_3^2 \quad (1)$$

Der Koeffizient  $A_{23}$  beschreibt den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten im reinen Lösungsmittelgemisch. Verhält sich dieses Gemisch ideal ( $A_{23} = 0$ ), so findet man die Löslichkeit nach der Mischungsregel. Zeigt das reine Lösungsmittelgemisch positive (negative) Abweichungen vom idealen Verhalten, so sind die Löslichkeiten größer (kleiner), als nach der Mischungsregel berechnet. Diese Folgerungen aus (1) werden durch Löslichkeitsmessungen qualitativ bestätigt, die quantitative Übereinstimmung ist jedoch nicht befriedigend. Ersetzt man den Wohlsehen durch einen leistungsfähigeren Ansatz, so findet man an Stelle von (1) eine Beziehung, welche es erlaubt, die Löslichkeit für jede Zusammensetzung des Mischlösungsmittels zu berechnen. Dazu muß man die Löslichkeit in den beiden reinen Lösungsmitteln, den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten im reinen Lösungsmittelgemisch und die Löslichkeit bei einer Konzentration des Lösungsmittelgemisches kennen.

Y. TRAMBOUZE, A. SILVENT und PH. ENGELHARD, Lyon: Hedvall-Effekt und Reaktivität der Molybdänsäure und des Kobaltmolybdat.

Der Hedvall-Effekt, d. h. die Veränderung der katalytischen Aktivität eines festen Körpers bei Umwandlungen, kann sowohl im Falle einer fest-fest-Reaktion (Typ 1) als auch im Falle einer fest-Gas-Reaktion (Typ 2) beobachtet werden. Untersucht man die Reaktion



in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, so stellt man eine eindeutige Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von  $\text{MoO}_3$  bei ca.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. Eugen Müller u. K. Ley, Chem. Ber. 87, 922 [1954]; Chemiker-Ztg. 80, 618 [1956]; diese Ztschr. 68, 156 [1956]; ebenda 68, 385 [1956]; ebenda 69, 654 [1957]; Eugen Müller, K. Ley u. G. Schlechte, ebenda 69, 204 [1957]; ebenda 69, 730 [1957]; Eugen Müller, Rudi Mayer u. K. Ley, ebenda 70, 73 [1958]; K. Ley, Eugen Müller u. K. Scheffler, ebenda 70, 74 [1958]; K. Ley, Eugen Müller u. W. Schmidhuber, ebenda 70, 75 [1958].

450 °C fest. Bei dieser Temperatur unterliegen die Molybdänsäure wie auch die Molybdate einer reversiblen Umwandlung höherer Grades, die durch Differentialthermoanalyse und Messung der Volumenänderung leicht nachgewiesen werden kann. Es handelt sich hierbei um einen *Hedvall*-Effekt vom Typ 1.

Die gleiche Umwandlung ist für einen *Hedvall*-Effekt vom Typ 2 verantwortlich, der bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kobaltmolybdat beobachtet werden kann. Die thermogravimetrische Untersuchung bei linearer Temperaturerhöhung zeigt, daß eine Reaktion mit nennenswerter Geschwindigkeit erst oberhalb des Umwandlungspunktes des Kobaltmolybdats eintritt. Diese Reaktion ist recht komplex, da der Schwefelwasserstoff zugleich schwefelnd und reduzierend wirkt. Bei niedriger Temperatur und in der Nähe des Übergangspunktes konnte nur die schwefelnde Wirkung festgestellt werden. Durch Erwärmung auf 470 °C erhält man ein Dithiomolybdat  $\text{CoMoS}_2\text{O}_2$ , das bei noch mäßigen Temperaturen zu einer Verbindung mit der Bruttoformel  $\text{CoMoS}_{2,80}\text{O}_{0,75}$  führt, d. h. zu einem teilweise reduzierten Trithiomolybdat.

J. P. CUER und S. J. TEICHNER, Lyon: Verwendung eines Flammenreaktors bei der Herstellung homodisperser Oxyde.

Zur Herstellung von Metalloxyden mit großer spezifischer Oberfläche wurden flüchtige Verbindungen von Metallen (organische Metallderivate, Halogenide) der Flamme eines Schweißbrenners zugeführt. In der Flamme entsteht durch Oxydations- und Hydrolysevorgänge das feinverteilte Oxyd. Auf diesem Wege wurden Aluminium-, Titan-, Eisen- und Zirkoniumoxyd sowie Quarz hergestellt, die – Eisenoxyd ausgenommen – aus kugelförmigen Teilchen mit sehr einheitlichem Durchmesser bestehen. Die kugelförmigen Oberflächen, die auf Grund elektronenmikroskopischer Aufnahmen berechnet wurden, stimmen mit den durch  $\text{N}_2$ -Adsorption bei –195 °C gemessenen überein. Die nach dieser Methode hergestellten Oxyde weisen daher keine innere Porosität auf. Eigenschaften und Größe der Oxydteilchen wurden in Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern des Brenners untersucht, wie Temperatur der Flamme und Konzentration an flüchtiger Metallverbindung im Reaktionsgas.

S. HAUSSÜHL, Tübingen: Über die Eigenschaften von Silbersulfat-tetraammoniakat-Einkristallen.

Zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Struktur und Eigenschaften der Kristalle wurden einige Materialien von beson-

ders hoher Anisotropie, wie z. B. Silbersulfat-tetraammoniakat, untersucht. Das Silbersulfat-tetraammoniakat kristallisiert im Laufe einiger Monate aus gerührten wäßrigen Lösungen in farblosen, klaren Prismen bis zu einer Größe von etwa  $3 \times 3 \times 5$  cm mit folgender Tracht: {100}, {110}, {001} und {101}. An solchen großen Einkristallen wurden die elastischen, thermo-elastischen, optischen und dielektrischen Konstanten sowie die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung gemessen. Diese Größen befolgen die an anderen Kristallarten gefundenen Regeln für die Abhängigkeit der Anisotropie von der Geometrie des Gitters und den Eigenschaften der Gitterbausteine. So kann man z. B. die elastischen Konstanten aus den geometrischen Gittereigenschaften durch Vergleich mit einem ähnlich gepackten kubischen Gitter deuten. Die optischen und dielektrischen Konstanten sowie die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung sind im Einklang mit dem Verlauf der elastischen Anisotropie.

W.-D. HAACK und W. RÜDORFF, Tübingen: Untersuchung der Austauschreaktion des Triphenyl-cyanoborat-anions mit  $^{14}\text{CN}^-$ -Ionen in wäßriger Lösung.

Im Rahmen einer Arbeit über das Triphenyl-cyanoborat-anion war es von Interesse, ob in wäßriger Lösung ein Austausch zwischen der Cyan-Gruppe des Komplexes und Cyanid-Ionen stattfindet.

Die Kinetik der Austauschreaktion wurde unter Verwendung von  $\text{Na}^{14}\text{CN}$  und  $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^{12}\text{CN}]$  untersucht.  $\text{Na}^{14}\text{CN}$  erhält man nach *Jeanes* aus  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  durch Reduktion mit Zink und Natrium im Ammoniak-Strom. Ein Kohlenstoff-Gehalt der verwendeten Materialien, besonders des als Katalysator verwendeten Eisendrahtes, führte zu einer beträchtlichen Verfälschung der Ausbeute an  $\text{Na}^{14}\text{CN}$ . Die Austauschreaktionen wurden durch Mischung von  $\text{Na}^{14}\text{CN}$  mit einer gepufferten  $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^{12}\text{CN}]$ -Lösung gestartet. Nach einer gewissen Zeit fällt man das Komplexion als Cäsiumsalz. Die kinetische Untersuchung ergab eine Austauschreaktion 2. Ordnung. Daneben wurde eine Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit vom  $\text{pH}$  des Reaktionsgemisches beobachtet. Eine nähere Untersuchung ergab einen komplexen Reaktionsmechanismus in stark alkalischem und saurem Milieu. Das im alkalischen Medium auftretende Zwischenprodukt wurde als Triphenyl-hydroxoborat identifiziert und seine Gleichgewichtskonzentration bestimmt.

[VB 195]

## 58. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 7. bis 10. Mai 1959 in Darmstadt

Über das Hauptthema der Tagung, „Festkörper-Eigenschaften, ihre Anwendung in Wissenschaft und Technik“, wird demnächst in dieser Zeitschrift ein umfassender Aufsatz erscheinen. Aus den anderen Themenkreisen angehörenden Kurzvorträgen seien die folgenden referiert:

H. KAESCHE, Berlin-Dahlem: Der Mechanismus der Oxydation lackierter Stahlbleche durch feuchte Luft (Filigrankorrosion).

Mit hygroskopischen Salzpartikeln verunreinigte Stahloberflächen wurden bei Zimmertemperatur auch von Luft mit weniger als 100 % relativer Feuchtigkeit korrodiert. Hat der Stahl einen dünnen, für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  permeablen Lacküberzug, so kann die Rostabscheidung die aus solchen „Salzkeimen“ gebildeten Elektrolyttropfen unter dem Lack mit zeitlich konstanter Geschwindigkeit vorantreiben. Dies führt zur Ausbildung eines Netzwerkes dünner Rostfäden.

In den ständig wandernden Elektrolyttropfen geht Eisen zweiwertig (wahrscheinlich komplex) in Lösung. Es wird an einer scharfen, V-förmig gewinkelten Phasengrenze, die den Elektrolyttropfen vom trockenen Rostfaden trennt, mit  $\text{O}_2$  weiter autoxydiert, fällt als Hydroxyd aus und trocknet sofort zum Oxyd. Das Tropfenvolumen ist zeitlich konstant. Der vom Salzkeim herrührende Elektrolytverrat geht an den trockenen Rostfaden nicht verloren. Die Phasengrenze wirkt also als nur für  $\text{O}_2$  durchlässige Membran. Die auffällige geometrische Gestalt der Membran geht darauf zurück, daß der Strom der reagierenden Teilchen zur Membran schneller ist als die Oxydation an der Membran, weshalb sich diese zur Vergrößerung ihrer Oberfläche schräg zur allgemeinen Strömungsrichtung stellt. Schließlich wird die Membran aus Gründen der Oberflächenspannung zwischen Lackhaut und Elektrolyttropfen als V-gewinkelt stabilisiert.

A. POLITYCKI, Karlsruhe, und E. FUCHS, München: Über die Oxydschicht elektrolytisch dargestellter dünner Eisenfilme.

Mittels eines  $\text{FeCl}_2$ -Elektrolyten wurden Eisenschichten von 20 bis 50 Å Dicke auf einer frisch erzeugten Kupferoberfläche niedergeschlagen. Die Filme wurden in Chromschwefelsäure passi-

viert und gleichzeitig von der Unterlage abgetrennt. Elektronenbeugungsaufnahmen von den freitragend präparierten Schichten ließen erkennen, daß 30–50 Å dicke Filme neben dem Beugungsbild von Eisenoxyd auch das des Metalles aufweisen. 20-Å- und 25-Å-Filme zeigten dagegen nur das Beugungsdiagramm von Oxyd. Danach sollte die Oxydschicht, die sehr gleichmäßig und porenfrei ausgebildet ist, etwa 17–25 Å dick sein. Es dürften in ihr also nur 2 bis 3 Elementarzellen übereinander liegen. Ob es sich um  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  oder  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handelt, läßt sich auf Grund der Elektronenbeugung nicht entscheiden.

Weitere Untersuchungen galten der Frage, ob die gefundene Oxydbelegung durch Luftberührung vor dem Passivieren entstanden ist oder erst bei Einwirkung des Elektrolyten. Eine an der Luft entstandene Oxydschicht, die durch Bekohlung verstärkt und mittels Brom-Methanol von der Eisenunterlage abgetrennt wurde, zeigte das gleiche Elektronenbeugungsbild wie eine in Chromsäure nachbehandelte Vergleichsprobe, schien jedoch noch dünner zu sein. Bei Eisenaufdampfschichten von etwa 100–200 Å Dicke, die in der Chromsäure-Lösung behandelt wurden, traten die Oxyd-Interferenzringe deutlicher hervor als bei gleichartigen Präparaten, die nur an Luft gelegen hatten.

Mit der zuletzt genannten Beobachtung dürfte erwiesen sein, daß die auf elektrolytisch erzeugten Eisenfilmen gefundene Oxydschicht als Passivschicht anzusprechen ist, und daß die passivierende Wirkung der Chromsäure nicht auf einer bloßen Inhibition oder Chemisorption beruhen kann.

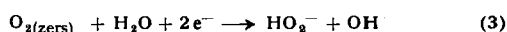
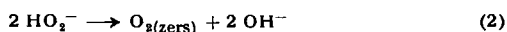
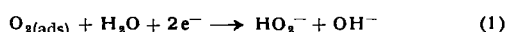
Ergänzende Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren zeigten weiter, daß den passivierten Filmen etwa  $10^{-7}$  g Chrom  $\text{cm}^2$  anhaftet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieses Chrom in Form von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in die Passivschicht eingebaut wurde.

H. TUPHORN und F. PETERS, Hagen (Westf.): Über die Reduktion von Sauerstoff an kombinierten Ni–Cd-Kathoden. Beitrag zur Theorie des gasdicht verschlossenen alkalischen Akkumulators (vorgetr. von F. Peters).

In gasdichten alkalischen Akkumulatoren wird der bei der Ladung anodisch entstehende Sauerstoff an der Oberfläche der Ka-



thode wieder reduziert. Hierdurch wird diese soweit depolarisiert, daß eine Wasserstoff-Entwicklung nicht stattfindet. Durch Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven der  $O_2$ -Reduktion an kleinen Elektroden aus Ni und Cd in 0,1 n NaOH wurde gezeigt, daß die  $O_2$ -Reduktion an Nickel-Flächen mit geringerem Energieaufwand als an Cadmium-Flächen und – im Gegensatz zur zweistufigen  $O_2$ -Reduktion an der Quecksilber-Elektrode – nur in einer einzigen Stufe erfolgt. Sie ist in beiden Fällen gegenüber der  $H_2$ -Entwicklung an Cd und Ni energetisch bevorzugt und somit bei der Überladung des gasdichten alkalischen Akkumulators die potentialbestimmende kathodische Reaktion. An einer kombinierten Ni- und Cd-Elektrode erfolgt die  $O_2$ -Reduktion unbeeinflusst in der Weise, daß sich die Teilströme überlagern, wodurch eine zu unedleren Potentialwerten verschobene gemeinsame Stufe vorge-tauscht wird. Bei der  $O_2$ -Reduktion an Ni und Cd in alkalischem Medium konnte die Entstehung von  $H_2O_2$  bis zum Erreichen einer Grenzkonzentration nachgewiesen werden<sup>1)</sup>. Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, daß zunächst entsprechend den Untersuchungen von Berli<sup>2)</sup>  $HO_2^-$  entsteht, welches unter dem Einfluß der Elektrodenoberfläche<sup>3)</sup> unter Freiwerden von  $O_2$  zerfällt. Dieses  $O_2$  reagiert dann wieder entsprechend dem Berischen Mechanismus, wodurch die einstufige Strom-Spannungs-Kurve erklärt ist:



Bei der Ladung und Überladung gasdichter alkalischer Akkumulatoren wird die kathodische Reduktion von  $Cd(OH)_2$  zu Cd abgelöst durch die bevorzugt an Ni-Flächen erfolgenden Reaktionen (1), (2) und (3), die energetisch den Vorrang vor anderen möglichen kathodischen Reaktionen haben.

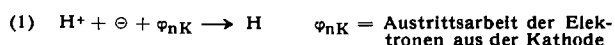
R. PAETZOLD, Dresden: *Die Struktur des Hydroselenenit-Ions*.

Durch Auswertung der Infrarot- und Raman-Spektren wurde gezeigt, daß in Alkali-hydroseleneniten der analytischen Zusammensetzung  $MeHSeO_3$  das monomere  $HSeO_3^-$ -Ion vorliegt. Dieses besitzt im Gegensatz zum  $HSO_3^-$ -Ion die Symmetrie  $C_s$ , d. h. das Proton ist an ein Sauerstoff-Atom (nicht an Se) gebunden. Im festen Zustand wie auch in wäßriger Lösung sind starke Wasserstoff-Brücken vorhanden.

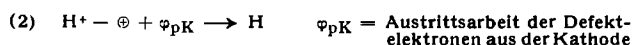
H. GOBRECHT, R. KUHNKIES und A. TAUSEND, Berlin: *Untersuchung der Phasengrenzfläche Halbleiter/Elektrolyt am System Selen/Schwefelsäure* (vorgetr. von A. Tausend).

An Selen-Elektroden verschiedener Dotierung wurden in n/10  $H_2SO_4$  stationäre Strom-Spannungsmessungen durchgeführt. Durch Belichtung der Phasengrenzfläche mit rotem Licht können Defektelektronen, mit grünem Licht Ladungsträgerpaare erzeugt werden. An Halbleiterelektroden erfolgt der Spannungsabfall an dem Bahnwiderstand  $R_B$  und dem Widerstand der eigentlichen Phasengrenzfläche  $R_{ph}$ . Die Strom-Spannungs-Messungen im unbelichteten Zustand ergaben für p-Selen bei kathodischer Polung sehr viel kleinere Ströme als bei anodischer. Bei kathodischer Polung ist  $R_{ph}$  groß gegen  $R_B$ , während auf der Anodenseite  $R_{ph}$  gegen  $R_B$  vernachlässigbar ist. Durch Einstrahlung von rotem Licht ändern sich die Strom-Spannungs-Verhältnisse bei beiden Polungsrichtungen verhältnismäßig wenig. Die Auswertung zeigt, daß rotes Licht nur auf  $R_B$  einen Einfluß hat. Grünes Licht hat bei anodischer Polung keine Wirkung; auf der Kathodenseite ist es dagegen in der Lage, den Phasengrenzwiderstand  $R_{ph}$  zum Verschwinden zu bringen.

Die Entladung der  $H^+$ -Ionen kann durch die Gleichung (1)



beschrieben werden. In der Bezeichnungsweise der Halbleiterphysik ist für den Entladungsvorgang auch die Gleichung (2)



denkbar. Welche der beiden Gleichungen wirklich abläuft, hängt von der Konzentration der Elektronen und Defektelektronen und den Austrittsarbeiten ab.

<sup>1)</sup> D. Winkelmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges., physik. Chem. 60, 731 [1956].

<sup>2)</sup> W. G. Berli, Trans. electrochem. Soc. 83, 253 [1943].

<sup>3)</sup> W. Vielstich, Z. physik. Chem. N. F. 15, 409 [1958].

Aus den Meßergebnissen kann gefolgert werden: Eine Vermehrung der Defektelektronen ist ohne Einfluß auf  $R_{ph}$ . Da die Schaffung von Ladungsträgerpaaren  $R_{ph}$  erheblich verkleinern kann, muß für den Entladungsvorgang die Elektronenreaktion (Gleichung (1)) ablaufen. Folglich ist  $\varphi_{nK} \ll \varphi_{pK}$ . Auf der Anodenseite hat sowohl das grüne als auch das rote Licht keinen Einfluß auf  $R_{ph}$ . Ein p-Halbleiter hat bereits genügend Defektelektronen. Da die Neuerzeugung von Ladungsträgerpaaren wirkungslos bleibt, muß angenommen werden, daß bei der Anodenreaktion die Defektelektronen die entscheidende Rolle spielen.

Die Gleichung (2) ist selbstverständlich nicht so zu verstehen, daß das  $H^+$ -Ion eine positive Ladung abgibt; das  $H^+$ -Ion erhält ein Elektron, das im Fall der Gleichung (1) aus dem Leitfähigkeitsband, im Fall der Gleichung (2) aus dem Valenzband des Halbleiters stammt.

F. BECK und H. GERISCHER, Stuttgart: *Redox-Vorgänge an Germanium-Elektroden* (vorgetr. von F. Beck).

Bei den Elektroden-Reaktionen an Halbleitern gibt es eine Reihe neuartiger Phänomene, die ihre Ursache darin haben, daß die an der Elektroden-Reaktion beteiligten Elektronen 2 energetisch scharf getrennten Zustandsniveaus entstammen können. Besonders deutlich erkennt man dies bei Redox-Reaktionen, bei denen die Elektronen entweder zwischen dem Leitband oder dem Valenzband des Halbleiters und dem Redoxsystem ausgetauscht werden. Beim Germanium kann man (bei geeigneter Dotierung und dadurch vorgegebenem Leitungs-Charakter) aus dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven unmittelbar erkennen, welcher dieser Elektronen-Übergänge bevorzugt ist. Die Untersuchungen in verschiedenen Redoxsystemen ergaben, daß bei den Systemen  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  in  $H_2SO_4$ ;  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  in  $HClO_4$  oder  $H_2SO_4$ ;  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  in NaOH;  $MnO_4^-/MnO_2$  in  $H_2SO_4$  die Reduktion ausschließlich über das Valenzband erfolgt. Man kann diesen Weg auch als Übergang von „Defektelektronen“ zwischen Redoxsystem und Halbleiter beschreiben. Es konnte nur die Reduktionsreaktion beobachtet werden, weil man beim Germanium das elektrochemische Potential der Elektronen an der Oberfläche nicht bis zum Überschreiten der Redox-Potentiale dieser Systeme steigern kann. Das Germanium löst sich entweder vorher mit großer Geschwindigkeit auf, oder es bildet sich eine Sperrschicht unter der Oberfläche aus. Im Redoxsystem  $V^{3+}/V^{2+}$  in  $H_2SO_4$  dagegen wurde nur die Oxydationsreaktion beobachtet; sie erfolgt über das Leitband. Die Systeme  $Cr^{3+}/Cr^{2+}$  und  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  verhielten sich inert.

Eine theoretische Analyse ergibt, daß der Reaktionsweg im wesentlichen durch die Art der beweglichen Ladungsträger bestimmt sein muß, welche unter Gleichgewichtsbedingungen unmittelbar an der Oberfläche vorherrschen. Das steht in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, da bei positivem Redoxpotential die Oberfläche p-leitend und bei negativem n-leitend ist.

J. FAHRENFORT, L. L. van REIJEN und W. M. H. SACHTLER, Amsterdam: *Der Zerfall von Ameisensäure an Metallkatalysatoren* (vorgetr. von W. M. H. Sachtlar).

Bei der Einwirkung von  $HCOOH$ -Dampf auf einen  $Ni/SiO_2$ -Katalysator (Durchmesser der Ni-Teilchen etwa 40 Å) entsteht in einem ersten Teilschritt ein Oberflächen-Formiat, das bei niedrigen Temperaturen und kurzer Einwirkungszeit etwa die Zusammensetzung  $Ni(HCOO)_2$  besitzt (Beweis durch IR-Spektrum und durch massenspektrographische Analyse des überstehenden Gases). Dieses zerfällt im zweiten Teilschritt in  $CO_2 + H_2$  einerseits und  $CO + H_2O$  andererseits. Der erste Teilschritt verläuft ohne Aktivierung, während der zweite aktiviert und somit geschwindigkeitsbestimmend ist. Die in zwei getrennten Schritten erfolgende Abspaltung der H-Atome wurde durch Zersetzung von  $CH_3-COOH$  bzw.  $HCOOCH_3$  bestätigt; frühere Messungen an deuterierten Ameisensäuren sprechen ebenfalls dafür. Schließlich wurde auch die Pyrolyse von kompaktem  $Ni(HCOO)_2$  untersucht und die gleiche, vom Wassergas-Gleichgewicht abweichende Zusammensetzung der Reaktionsprodukte gefunden. Es liegen Anzeichen vor, daß der  $HCOOH$ -Zerfall an anderen Metall-Katalysatoren ebenfalls über ein zweidimensionales Formiat verläuft.

Z. G. SZABÓ und F. SOLYMOSI, Szeged (Ungarn): *Die Veränderung der katalytischen Aktivität und elektrischen Leitfähigkeit des  $MgO-Cr_2O_3$ -Mischoxyds während der Spinellbildung* (vorgetr. von Z. G. Szabó).

Die katalytischen und elektrischen Eigenschaften des  $MgO-Cr_2O_3$ -Mischoxyds wurden in Abhängigkeit von der Sinterungstemperatur untersucht. Als Modellreaktion diente die Zersetzung der Ameisensäure. Es wurde gefunden, daß in Zuständen während der Spinellbildung eine erhöhte katalytische Aktivität auftritt, die mit der erhöhten Defektelektronen-Leitfähigkeit des Übergangszustandes in Zusammenhang steht.

E. WICKE und A. KÜSSNER, Hamburg: Metallartige Hydride als Wasserstoffüberträger (vorgetr. von A. Küssner).

Bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Metalle (unter Bildung einer homogenen Lösung oder einer Hydridphase) stellt sich bei tieferen Temperaturen das Gleichgewicht infolge kinetischer Hemmungen an der Phasengrenze nur zögernd oder praktisch gar nicht ein. An einigen charakteristischen Beispielen solcher Metall-Wasserstoff-Systeme konnte gezeigt werden, daß sich diese kinetische Hemmung dadurch beseitigen läßt, daß man die Metalloberfläche mit gewissen metallartigen Hydriden in Berührung bringt. Im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase stehender Hydridwasserstoff wird dabei in einer Festkörper-Reaktion auf die Metalloberfläche übertragen. Reaktionskinetisch untersucht wurde die Übertragung von gasförmigem Wasserstoff durch Uran- und Titanhydrid auf Palladium bei Temperaturen zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $+30^{\circ}\text{C}$ . Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten diente die Änderung des elektrischen Widerstandes eines Palladiumdrahtes unter einer Aufschüttung des Hydridpulvers. Es zeigt sich, daß bei der Beladung innerhalb des genannten Temperaturbereiches die Abdiffusion des Wasserstoffes von den Berührungsstellen der Metalloberfläche mit dem Hydrid in das Palladium hinein geschwindigkeitsbestimmend ist. Ähnliche Übertragungswirkungen wurden bei den Systemen Thoriumhydrid- und Zinkhydrid-Palladium beobachtet sowie bei Uranhydrid-Tantal, Titanhydrid-Tantal, Tantalhydrid-Tantal, Uranhydrid-Titan, Titanhydrid-Titan und Uranhydrid-Uran.

Diese Übertragungskatalyse erlaubt die Messung von Diffusionsgesetzmäßigkeiten und Gleichgewichtswerten verschiedener Metall-Wasserstoff-Systeme bei tiefen Temperaturen. Ferner kann man auf dem Wege über Uran- bzw. Titanhydrid und Palladium bzw. eine geeignete Pd-Legierung gasförmigen Wasserstoff bei Zimmertemperatur quantitativ und nahezu reversibel elektrolytisch nutzbar machen. Darüber hinaus gewinnt die Trennung der Wasserstoff-Isotope mit Hilfe von Palladium neue Aussichten.

E. U. FRANCK und K. TÖDHEIDE, Göttingen: Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser (vorgetr. von K. Tödheide).

Der Druck überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser wurde im Bereich von 400 bis  $750^{\circ}\text{C}$  bis zu 2000 atm. gemessen. Der Molenbruch des Wassers wurde zwischen 0 und 1, die Gesamtkonzentration zwischen 6 und 20 Mol/l variiert. Für die Messungen wurde ein Hochdruckmeßgefäß aus einer Co-Cr-Legierung mit hoher Warmfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit gebaut. Bei konstanter Konzentration und konstantem Molenbruch liegen die gemessenen Drucke als Funktion der Temperatur annähernd auf Geraden. Auch die erhaltenen Kurven des Drucks als Funktion des Molenbruchs bei konstanter Temperatur und Konzentration weichen selbst bei hoher Konzentration kaum von der Linearität ab. Der Kompressionskoeffizient  $z = pV/RT$  aller Mischungen liegt zwischen den Kompressionskoeffizienten der reinen Komponenten (s. Tabelle).

500  $^{\circ}\text{C}$

p (Bar)	x = 0	x = 0,4	x = 0,6	x = 1
500	1,12	0,915	0,815	0,547
1000	1,33	1,05	0,915	0,530
2000	1,82	1,50	—	0,805

700  $^{\circ}\text{C}$

p (Bar)	x = 0	x = 0,4	x = 0,6	x = 1
500	1,12	0,989	0,923	0,862
1000	1,30	1,08	0,973	0,790
2000	1,69	1,37	1,23	0,882

Zur Berechnung von Druck (Volumen) der Mischung aus den Drucken (Volumina) der reinen Komponenten erwies sich die sogenannte pseudokritische Methode von Kay zur Reduktion von Druck und Temperatur in Verbindung mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände als die beste. Die Meßergebnisse zeigen, daß eine chemische Assoziation der Partner im untersuchten Bereich wenige Prozent nicht übersteigt.

H. SCHURIG und R. SCHLÖGL, Göttingen: Über einen Versuch zur Bestimmung der Porengrößenverteilung in einem Kationenaustauscher (vorgetr. von H. Schurig).

Die Porengrößenverteilung in einem Kationenaustauscher auf Phenolsulfonsäure-Basis wurde durch Messung des Diffusionskoeffizienten markierter Gegenionen ( $^{22}\text{Na}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur (unterhalb  $0^{\circ}\text{C}$ ) untersucht. Der Diffusionskoeffizient nimmt stärker ab, als dies allein auf Grund der Aktivierungsenergie der Diffusion oberhalb  $0^{\circ}\text{C}$  zu erwarten wäre. Die verstärkte

Abnahme erklärt sich teils durch Gefriertrocknung, teils durch das Gefrieren des Inhaltes einzelner Poren. Da die Gefriertrocknung als Funktion der Temperatur gesondert bestimmt wurde, gestattet die Theorie der Mischkörper eine direkte Aussage über den Bruchteil des Porenvolumens, der bei einer gegebenen Temperatur noch nicht erstarrt ist. Da andererseits die Gefrierpunktsdepression einer Lösung bekannter Konzentration in einer Pore gegebenen Durchmessers aus thermodynamischen Ansätzen errechnet werden kann, gelangt man so zu einer Berechnung der Porengrößenverteilung.

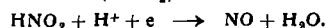
Bei dem untersuchten Austauscher existieren zwei Maxima der Verteilungsfunktion; ein Maximum liegt bei Poren von etwa 28 Å, ein zweites bei Poren von etwa 60 Å Durchmesser. Der mittlere Porendurchmesser beträgt etwa 35 Å. Die beiden Maxima werden im Sinne der Ergebnisse von D. Koschel und R. Schlögl<sup>4)</sup> gedeutet. Der Austauscher ist heterogen und besitzt kornartige Bereiche, die von elektrischen Doppelschichten umgeben und nur lose miteinander vernetzt sind. Zwischen diesen Bereichen sind „Kanäle“ aufgespreizt, deren mittlerer Durchmesser durch das zweite Maximum repräsentiert wird. Die Poren der einzelnen Bereiche hingegen werden durch das erste Maximum der Verteilungsfunktion wiedergegeben.

R. HAUL, D. BLENNEMANN, A. GINSBERG, H. IHLE und E. ROSE, Bonn: Deuterium-Austausch in flüssig-flüssig-Extraktionskolonnen (vorgetr. von R. Haul).

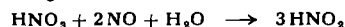
Zur Gewinnung von Schwerwasser mit Hilfe chemischer Austauschreaktionen nach dem Zwei-Temperatur-Verfahren wurde die Frage untersucht, ob die Anwendung von flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden gegenüber den üblichen gas-flüssig-Prozessen aussichtsreich ist. Vorteile wären u. a.: Fortfall der Aufsättigung des Gases mit Dampf, günstigerer Wärmeaustausch bei flüssig-flüssig-Systemen, geringerer Energieaufwand zur Durchmischung der Phasen bei Flüssigkeiten von unterschiedlicher Dichte, größere Dichte der Austauschkomponenten. Nachteilig sind vor allem die geringeren Strömungsgeschwindigkeiten und der vermutlich langsamere Stoffaustausch. Folgende Austauschreaktionen wurden diskutiert:  $\text{H}_2\text{O}/\text{flüss. H}_2\text{S}$ ; Salzlösungen/flüss.  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Mischungen von H}_2\text{S}$  mit flüssigen Zusatzstoffen (z. B. Kohlenwasserstoffen);  $\text{H}_2\text{O}/\text{Mercaptane}$ . Mit Rücksicht auf die erforderlichen hohen Durchsätze wurden in einer Laboratoriums-Siebdenkolonne die maximal erzielbaren Strömungsgeschwindigkeiten untersucht (Messung der Rückstauhöhen). Gegenüber normalerweise verwendeten Geschwindigkeiten von etwa 0,5 cm/sec können diese prinzipiell bis auf etwa 6 cm/sec gesteigert werden. Allerdings ergaben Modellversuche beim Deuterium-Austausch zwischen Wasser und Butanol theoretische Bodenhöhen von 3 bis 5 m. Durch gleichzeitige Isotopen-Markierung mit Deuterium und Sauerstoff-18 wurde gezeigt, daß der Austausch nicht durch einen Übergang von H- bzw. D-Atomen erfolgt, sondern die Wassermolekel als Ganzes am Transport beteiligt ist. Mit Rücksicht auf den relativ langsamen, diffusionsbedingten Stoffaustausch und die Tatsache, daß keine der bisher vorgeschlagenen Austauschkomponenten unter technischen Bedingungen anwendbar ist, dürften flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren für die Gewinnung von Schwerwasser nicht in Betracht kommen.

G. SCHMID und J. DELFS, Köln: Kathodische Autokatalyse bei der elektrolytischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure (vorgetr. von G. Schmid).

Die Redoxelektrode Pt/ $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  arbeitet als Kathode so, daß sie primär nicht die oxydierte Stufe ( $\text{HNO}_3$ ) reduziert, sondern die reduzierte Stufe ( $\text{HNO}_2$ ) weiter reduziert zu NO:



Erst in einer Folgereaktion



wird das NO von der Salpetersäure wieder zu  $\text{HNO}_2$  oxydiert, wobei erst jetzt  $\text{HNO}_3$  verschwindet und gleichzeitig mehr  $\text{HNO}_2$  zurückgebildet wird, als im primären Schritt der Elektrodenreaktion verbraucht worden ist. Die zweite Reaktion ist autokatalytischer Natur und verläuft daher in Elektrodennähe um so langsamer, je mehr dort die  $\text{HNO}_2$ -Konzentration durch elektrolytischen Verbrauch gesunken ist. An der Elektrode entsteht daher eine Konkurrenz zwischen elektrolytischem Verbrauch und autokatalytischer Rückbildung der  $\text{HNO}_2$ . Zum experimentellen Nachweis wurde der kathodische Einschaltvorgang in nichtgerührten Mischungen aus mehrfach-normaler  $\text{HNO}_3$  und 1/100–1/1000 n  $\text{HNO}_2$  oszillographisch verfolgt. Bei konstantem Strom ergeben sich Spannungs-Zeit-Oszillogramme, die bei höheren Stromdichten normal verlaufen und die Erschöpfung des Bades an salpetriger Säure unmittelbar an der Elektrode in wenigen Sekunden erkennen

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. N. F. 11, 137 [1957].

lassen. Senkt man die Stromdichte, so schlagen unterhalb eines gut reproduzierbaren Grenzwertes (kritische Stromdichte) die Oszillogramme plötzlich in eine völlig andere Form um, die erkennen läßt, daß jetzt die autokatalytische Rückbildung der  $\text{HNO}_2$  unmittelbar an der Elektrode die Oberhand gewonnen hat. Die Unstetigkeit des Umschlags von der einen Form in die andere kommt dadurch zustande, daß die chemische Rückbildungsreaktion, wenn sie einmal die Oberhand gewonnen hat, infolge ihrer autokatalytischen Natur lawinenartig anwächst.

**W. VIELSTICH, H. SCHUCHARDT und M. v. STAKELBERG**, Bonn: Zur elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotope: 1. Über die Abhängigkeit des Deuterium-Trennfaktors von der Polarisation der Kathode (vorgetr. von H. Schuchardt).

Der elektrolytische Trennfaktor für Wasserstoff und Deuterium in Abhängigkeit von der Polarisation (Stromdichte) bei konstantem Potential wurde an Nickel-, Silber- und Zink-Kathoden massenspektrometrisch bestimmt. Der alkalische Elektrolyt war zur Erhöhung der Meßgenauigkeit schwach mit Deuterium angereichert. An Nickel- und Silber-Elektroden steigt der Trennfaktor bei niederen Überspannungen von einem Wert, der etwa dem des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Gas und Flüssigkeit entspricht (bei 25 °C 3,78), steil an, durchläuft bei 30–80 mV ein Maximum (mit Trennfaktoren S zwischen 5 und 7), um dann exponentiell wieder abzufallen (S zwischen 2,5 und 3,5). Erst bei sehr großen Überspannungen gegenüber dem reversiblen Wasserstoffpotential ( $\eta > 600\text{--}800\text{ mV}$ ) nimmt der Trennfaktor wieder zu. Am Zink wurde eine Zunahme des Trennfaktors mit der Überspannung auf etwa 4,8 bei 1000 mV beobachtet.

Nach den bisherigen Ergebnissen sind sowohl die Art des Abscheidungsmechanismus als auch die kinetischen Parameter der Strom-Spannungs-Kurven (Austauschstromdichte und Durchtrittsfaktor) für Wasserstoff und Deuterium bestimmend für den Wert des Trennfaktors. Die Annahme einer geringen Differenz (5–10 %) der Durchtrittsfaktoren  $\alpha_{\text{H}}$  und  $\alpha_{\text{D}}$  genügt, um den exponentiellen Verlauf der Trennfaktoren durch Überlagerung der Strom-Spannungs-Kurven für Wasserstoff und Deuterium zu erklären. Die aus diesem Verlauf für  $\eta \rightarrow 0$  extrapolierten Trennfaktoren  $S_0$  ( $S_0^{\text{Ag}} = 12,8$ ,  $S_0^{\text{Ni}} = 6,5$ ,  $S_0^{\text{Zn}} = 3,1$ ) sollten in etwa mit den theoretischen, nach der Methode des aktivierten Komplexes berechneten Werten übereinstimmen.

[VB 208]

## GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

Kiel, 25. bis 27. Mai 1959

Aus den Vorträgen:

**W. OHLE**, Plön: Die Seen Schleswig-Holsteins, ein Überblick nach regionalen, zivilisatorischen und produktions-biologischen Gesichtspunkten.

Die Ionen-Konzentrationen der Schleswig-Holsteinischen Seen unterscheiden sich entsprechend der glazial sowie der durch Nord- und Ostsee bedingten regionalen Teilung des Landes. Da die sogenannte Grundmoränen-Landschaft keinen einheitlichen Charakter trägt, sondern von Endmoränen und Sandern durchzogen ist, trifft man auf einen starken Wechsel der Boden- und Gewässer-Beschaffenheit. In nächster Nachbarschaft von kalk-reichen Seen finden sich elektrolyt-arme. Infolge des selektiven Ionenaustausches von Humus-Substanzen wird in den Gewässern vielfach eine sekundäre Kalk-Armut hervorgerufen, verbunden mit einer relativen Zunahme von Alkalichloriden. Eine direkte Chlorid-Anreicherung erfolgt in den Küstenseen durch das Meerwasser, teilweise auch durch äolischen Transport von Spritzwassern, sowie durch Salzwasser, das auf die in etwa 2000 m Tiefe lagernden Salzhorste zurückzuführen ist. Die Äquivalent-Konzentrationen der holsteinischen Seen weichen daher in allen Fällen auf Grund ihres höheren Chlorid-Gehaltes von der durchschnittlichen Zusammensetzung der irdischen Oberflächengewässer ab. Außerdem beobachtet man häufig eine positive oder negative Sulfat-Anomalie. Die letztere ist durch biogene Prozesse bedingt. Positive Anomalie beruht auf der Einwirkung von Meerwasser, Abwasser oder sulfat-reichen Drainwässern der Moore und Äcker. Die Mineral-Düngung der landwirtschaftlichen Kulturböden führt außerdem zur Anreicherung der Seen mit Phosphor- und Stickstoff-Verbindungen, wodurch eine außerordentlich starke und schnelle Planktonanreicherung hervorgerufen wird, verbunden mit einer sprunghaftigen Umstellung des gesamten Stoffhaushaltes. Die jährliche Primärproduktion der Seen beträgt teilweise nur 300 kg Glucose/ha, erreicht aber in den polyproduktiven Gewässern Werte von mehr als 30 t/ha. Durchschnittlich werden in den Seen nur 0,06 % der Primärproduktion von den Fischen ausgenutzt (gegenüber der zehnfach größeren Ausnutzungsquote in der Nordsee).

**W. FRESSENIUS**, Wiesbaden: Erfahrungen bei der Untersuchung von Mineralwässern.

Neue Verfahren für die Untersuchung von Mineralwässern wurden an Beispielen diskutiert, z. B. die Bestimmung des Natriums und Kaliums auf gravimetrischem und flammenphotometrischem Wege oder Erfahrungen mit den Ausschüttelungsverfahren bei der Bestimmung von Spurenelementen.

Die Ergebnisse von etwa 50 vollständigen Mineralwasseranalysen, bei denen zur Erfassung der wesentlichen Spurenelemente nach entspr. Anreicherungen spektralanalytische, spektralphotometrische und spektralflammenphotometrische Verfahren angewandt wurden, wurden besprochen. Es zeigte sich, daß eine Reihe von Elementen unabhängig vom Typ des Mineralwassers in praktisch allen untersuchten Wässern neben den üblichen, wie Natrium, Kalium, Chlor u. a. vorkommt, z. B. Aluminium, Bor, Titan; auch Beryllium, Strontium, Barium, Kupfer und Zink finden sich in den meisten untersuchten Wässern. Andere Elemente kommen in unterschiedlicher Häufigkeit vor. Damit ergibt sich die Frage nach Sinn und Grenze, insbesondere der quantitativen Bestimmung der Spurenelemente.

**D. THON und A. BELING**, Göttingen: Zur Methodik bakteriologischer Flußwasser-Untersuchungen.

Für bakteriologische Flußwasser-Untersuchungen an Ort und Stelle hat sich die Membranfilter-Methode als geeignet erwiesen. Ein handlicher Untersuchungskoffer enthält alle benötigten Gerätschaften und dient gleichzeitig als Arbeitstisch. Die Wasserproben müssen spätestens 2 bis 3 h nach Entnahme verarbeitet werden, wenn ein einwandfreies Bild des bakteriologischen Wasserzustandes im Augenblick der Entnahme erhalten werden soll. Eine Aufbewahrung der Proben über längere Zeit sowohl bei Kühlschranktemperatur als auch bei der jeweiligen Außentemperatur führt zu unkontrollierbarem Absterben bzw. Vermehren der Mikro-Organismen. Sofortiger Brutbeginn bei optimaler Temperatur ist nicht erforderlich, führt unter bestimmten Verhältnissen sogar zum Absterben oder zur Selektion von Mikro-Organismen infolge des Unterschiedes zwischen der Temperatur im ursprünglichen Milieu und im Brutschrank. Die Proben müssen jedoch unmittelbar nach der Filtration auf optimale Nährmedien gebracht werden, so daß die Keime fixiert sind; der Beginn der Bebrütung kann über viele (mindestens 16–18) Stunden hinausgezögert werden. Als günstiges Nährmedium sind Nährkartonscheiben (mit Nährlösungen imprägnierte Trockennährböden) zu verwenden.

**J. HOLLUTA und KURT MÜLLER**, Karlsruhe: Untersuchungen über die Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wasser und Abwasser (vorgetr. von J. Holluta).

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Oxydierbarkeit natürlicher Wässer und verschiedener Abwässer sowie einzelner organischer Testsubstanzen mit Permanganat bei Siedetemperatur am Rückflußkühler, besonders hinsichtlich des in bestimmten Zeiten erreichbaren Oxydationseffektes und Stoffumsatzes, wurde systematisch untersucht. Die Ergebnisse führten zur Entwicklung einer neuen Bestimmungs-Methode des  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauches von Wässern und Abwässern, bei der mit einer verbesserten Apparatur unter reproduzierbaren Bedingungen die Reaktion in alkalischer Lösung begonnen und nach Neutralisation in saurer Lösung zu Ende geführt wird. Das Verfahren wurde an 14 Wässern und Abwässern sowie an 60 für die Wasser-Verschmutzung typischen organischen Stoffen erprobt. Der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch überstieg die nach der Methode von Kubel-Tiemann erhaltenen Werte erheblich, in vielen Fällen um ein mehrfaches. Das neue Verfahren erfaßt somit den organischen Verschmutzungsgrad der Wässer und Abwässer besser; es ist für Serien-Untersuchungen trotz einer um etwa 15 min verlängerten Arbeitszeit gut geeignet, liefert reproduzierbare Werte und erfaßt auch Stoffe, die nach älteren Verfahren nur in geringem Maße oxydiert wurden. Es ist gleich gut für wenig verschmutzte natürliche Wässer und für stark verschmutzte Abwässer brauchbar.

**G. AXT**, Hamburg-Blankenese: Zur kontinuierlichen Messung des Sauerstoffes und anderer im Wasser gelöster Gase nach dem Phasenaustausch-Verfahren.

Praktisch alle wasserchemisch interessanten Gase (z. B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ) können aus dem Wasser ausgetrieben und durch kontinuierliche Gasanalyse bestimmt werden. Die Methode zeichnet sich durch Vielseitigkeit und Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen des Wassers aus. Theoretische Untersuchungen ergaben, daß die Austreibung mit einem spezifisch schweren „Hilfs-gas“ in einer geeigneten Gegenstromapparatur am günstigsten ist. Ein Austauscher mit nicht zu großen Toträumen besteht im wesentlichen aus einem 1,5 m langen und 10 mm weiten Glasrohr mit einer an dessen Innenwand anliegenden Drahtspirale. Trotz der

kleinen Gas-Durchsätze von ca. 2 l/h sind erhebliche Gegenstrom-Effekte vorhanden (Wertungszahl = 2,7), wenn das Wasser an der Wand herabrieselt und das Gas in der Achse ungehindert nach oben steigt. Gasanalysegeräte für die verschiedensten Gase wurden von der Meßinstrumente-Industrie entwickelt. Die komplette Apparatur wird mit einem auf thermo-magnetischer Basis arbeitenden Sauerstoff-Gasanalysator bereits zur Registrierung der Sauerstoff-Konzentration im Wasser von Belebungsanlagen von Klärwerken verwendet.

H. MANN, Hamburg: Die Wirkung detergentien-haltiger Abwässer auf den Stoffkreislauf in Gewässern, dargestellt am Cellulose-Abbau.

Synthetische Waschmittel (Detergentien) gelangen mit den Abwässern in die Vorfluter. Sie schädigen in höheren Konzentrationen nicht nur Fischnährtiere und u. U. Fische, sondern scheinen auch den Gesamtkreislauf in natürlichen Gewässern ungünstig zu beeinflussen. Für ein wichtiges Glied im Stoffkreislauf, den Cellulose-Abbau, konnte das durch Faulgas-Versuche, Aquarien-Versuche und Untersuchungen in einem Fischteich nachgewiesen werden. Der Grad der Cellulose-Fäulnis wurde an der Abnahme der Reißfestigkeit von Baumwoll-Zwirnen ermittelt. Starke Hemmungen verursachen die viel verwendeten Dodecyl-benzolsulfonate; bereits bei Konzentrationen von etwa 20 mg/l wird der Cellulose-Abbau wesentlich verlangsamt, bei etwa 50 mg/l kommt er gänzlich zum Stillstand. Nur in Ausnahmefällen wird man in Vorflutern derart hohe Konzentrationen antreffen, doch ist bei dem steigenden Verbrauch von Detergentien in Zukunft durchaus damit zu rechnen. Auch geringere, über längere Zeit konstante Konzentrationen können den Cellulose-Abbau hemmen. Damit ist in natürlichen Gewässern zu rechnen. Für die Wirkung von Detergentien auf den Stoffkreislauf sind ihre chemische Konstitution sowie die Konzentration im Gewässer und ihre zeitliche Konstanz bestimmend.

A. RICHTER, Leverkusen: Erreichbare Restgehalte an gelösten Substanzen in mit Ionen-Austauschern behandelten Wässern.

Im Filterablauf eines an erster Stelle einer „Entsalzungs-Straße“ stehenden H-Austauschers (Entbasungsfilters) stellt sich die minimale Na-Konzentration erst gegen Ende der Laufzeit ein. Dieser „Gang“ des Na-Schlupfs beruht auf einem chromatographischen Effekt; von den im regenerierten Filterbett verbliebenen Restmengen nicht eluierter Kationen (Ca, Mg, Na) werden die weniger fest gebundenen Na<sup>+</sup>-Ionen von dem entbasen, also sauren (im allgemeinen etwa 0,01 n) Wasser desorbiert. Dieser Na-Schlupf ruft im stark basischen Anionenfilter (sofern diesem nicht ein weiterer H-Austauscher vorgeschaltet ist) durch Salz-Spaltung eine entsprechende Alkalität hervor, die den Grad der Entkieselung bestimmt. Durch Auswertung von Literatur-Angaben, Technikums-Messungen und Erfahrungszahlen aus Großanlagen läßt sich abschätzen, ob ein am Ende der Entsalzungsstraße stehendes Mischbettfilter als reines Sicherheitsfilter oder als Arbeitsfilter anzusprechen ist. — In stark basischen Anionen-Filtern scheidet sich gelegentlich Kieselsäure kolloidal ab; sie kann durch Luft-Wasser-Spülung entfernt werden. — Organische Säuren in Oberflächen-Wässern werden meist schon vom schwach basischen Anionen-Austauscher gebunden, der dadurch den Charakter eines Zwitterharzes erhalten kann, das Na<sup>+</sup>-Ionen der Regenerierlauge bindet und nur zögernd wieder abgibt. Geeignete Regenerierweise kann das schwach basische Filter zum Sicherheitsfilter gegen organische Verschmutzung nachgeschalteter Entsalzungsstufen machen.

[VB 213]

## GDCh-Ortsverband Marl

am 6. Mai 1959

H. SEIFERT, Münster/Westf.: Über die Bildung und das Wachstum von Kristallaggregaten.

Im Zusammenhang mit der Vorführung eines Farbfilms über Kristallwachstums-Erscheinungen wurden Probleme der Genese von Kristallaggregaten diskutiert. Die Untersuchung beschränkt sich dabei auf solche Aggregationen, die Regeln der Anordnung der Individuen zueinander und innerhalb der morphologisch charakteristischen „Gruppen höherer Ordnung“ erkennen lassen, die sich wie bei den Kristallzwillingen durch eine die statistische Erwartung weit übertreffende Häufigkeit auszeichnen. Der Klassifikation ist der Vorgang der Keimbildung zugrunde zu legen, dessen Bedingungen noch keineswegs überall eindeutig erkennbar sind, zumal es an exakten Experimenten mangelt. Nur die Folgen einer (an Grenzflächen) gebundenen Keimbildung sind längst bekannt (aktive Wachstumsregelung, Texturen). Die Fälle freier Keimbildung im Wachstumsraum — z. B. bei mikrochemischen Fällungen — sind bezüglich des Zusammenhangs von Keimbildung und Morphologie der Aggregationen noch weitgehend undurchsichtig,

manche Texturen, wie Sphärolithe und „Pseudosphärolithe“ (Sphärolithe mit dem Popoffschen „Zweiblatt“ oder gar einem „Mehrbblatt“-System), in ihrer Deutung bisher zweifelhaft. Als Typen der Keimbildung einerseits gibt es Einkeimbildung und Mehrkeimbildung, diese als simultane und als repetierende. Andererseits erscheinen als Folgen eines Realkristallbaus Mosaikbau und Verzweigungsprinzip, und diese lassen interessante Abhängigkeiten vom Strukturtypus und von der Kristallsymmetrie erkennbar werden. Für die eindeutige Verknüpfung beider Faktorengruppen und eine darauf basierende Klassifikation der morphologischen Typen fehlen indes noch ausreichende experimentelle Unterlagen. Ein besonderes Problem stellen die Drillungen von Fasern innerhalb von Faseraggregaten dar. Experimente müssen den vermuteten Zusammenhang mit selektiver Fremdstoffadsorption sicherstellen. Fortschritte der Erkenntnis erwachsen auch aus Beobachtungen über den Bau von Sphärolithen an Hochpolymeren.

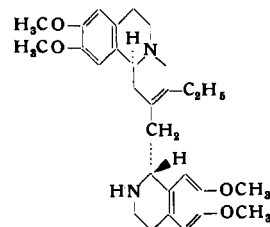
[VB 204]

## GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 11. Mai 1959

A. BROSSI, Basel: Rac. 2-Dehydro-emetin, ein neues, hochwirksames Amoebicid.

Aus dem 2-Oxo-3-äthyl-9.10-dimethoxy-1.2.3.4.6.7-hexahydro-11b H-benzo[a]chinolizin, das synthetisch leicht zugänglich ist<sup>1)</sup>, wurde in den Laboratorien der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Basel, das rac. 2-Dehydro-emetin entwickelt (die Formel stellt eines der beiden Diastereomeren dar)<sup>2)</sup>.



Durch Verknüpfung mit der Reihe des natürlichen Emetins konnte die relative Konfiguration abgeleitet werden.

Rac. 2-Dehydro-emetin erweist sich, allerdings erst an einer kleinen Zahl von Patienten geprüft, als wirksam bei akuter Amöbiendysenterie und bei amöbiotischem Leberabszess.

[VB 200]

## GDCh-Ortsverband München

am 26. Mai 1959

B. BLASER, Düsseldorf: Phosphorsäuren mit niedriger Oxydationszahl.

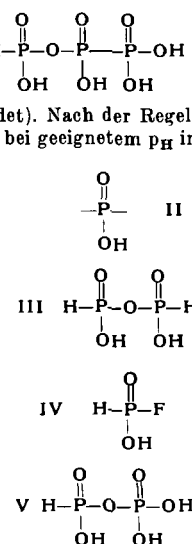
Zusammen mit K. H. Worms wurde eine Reihe neuer Phosphorsäuren mit niedriger Oxydationszahl in Form kristallisierter Salze hergestellt<sup>3)</sup>. Lediglich die Salze der Säure I konnten bisher nur in wässriger Lösung erhalten werden (im vorigen Vortragsreferat<sup>3)</sup> war irrtümlicherweise angegeben worden, daß auch diese Säure kristallisierte Salze bildet). Nach der Regel, daß Phosphor in allen Sauerstoff-Säuren, die bei geeignetem pH in wässriger Lösung stabil sind, in der Gruppierung II vorliegt, sind 3 Säuren mit einem P-Atom, 6 mit zwei P-Atomen und 10 kettenförmige Säuren mit drei P-Atomen denkbar (ohne Berücksichtigung von Peroxy-, Fluoro- und Amidosauren usw.).

Die Säure III wird in neutraler wässriger Lösung sehr schnell von Fluorid-Ionen gespalten; titrimetrische Ergebnisse sprechen für die Bildung der bisher unbekannten Mono-fluor-phosphorigen Säure (IV).

IV ist in annähernd neutraler wässriger Lösung mäßig stabil und stellt ein ausgezeichnetes Phosphorylierungsmittel dar, das mit Phosphat bei Zimmertemperatur, auch in verdünnter Lösung, mit hoher Geschwindigkeit und guten Ausbeuten zu Salzen der Säure V reagiert.

In Lösungen von phosphoriger Säure in wässriger Flußsäure bildet sich nach den bisherigen Ergebnissen IV im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen.

[VB 212]



<sup>1)</sup> A. Bossi u. Mitarb., Helv. chim. Acta 41, 119 [1958].

<sup>2)</sup> A. Bossi u. Mitarb., ebenda 42, 772 [1959].

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 71, 138 [1958].

am 4. Juni 1959

F. BECKER, Saarbrücken: *Sterische Effekte bei Abspaltungsreaktionen und ihre theoretische Deutung.*

Nach einer von Ivanoff und Magat<sup>1)</sup> entwickelten Vorstellung haben die sterischen Effekte bei einer bimolekularen Reaktion



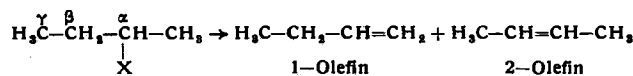
zwischen aliphatischen Verbindungen ihren Ursprung im Raumbedarf des Reaktionspartners B, der zur Bildung des Übergangszustandes AB\* an das Ausgangsmolekül A herangebracht werden muß und dabei dessen innere Beweglichkeit einschränkt. Das Verfahren von Ivanoff und Magat zur Abschätzung struktureller sterischer Einflüsse auf die Reaktivität läßt sich verbessern und in seinem Anwendungsbereich erheblich erweitern, wenn man zur Beschreibung der inneren Beweglichkeit der Moleküle die „sterische Verteilungsfunktion“ nach Pitzer<sup>2)</sup> heranzieht. Mit Hilfe eines systematischen Verfahrens zur Ermittlung der sterischen Energien der Konformationen beliebig verzweigter Moleküle ge-

<sup>1)</sup> N. Ivanoff u. M. Magat, J. Chim. physique 47, 914 [1950].

<sup>2)</sup> K. S. Pitzer, J. chem. Physics 8, 711 [1940].

lingt es, zweierlei sterische Einflüsse auf die Reaktivität zu erfassen: 1. Herabsetzung der Aktivierungsentropie durch Abnahme des Anteils der energiearmen Konformationen und 2. Erhöhung der Aktivierungsenergie infolge Zunahme der intramolekularen Abstoßungskräfte in sämtlichen Konformationen bei der Ausbildung des Übergangszustandes.

Wendet man dieses Verfahren auf das Problem der Orientierung bei bimolekularen Abspaltungsreaktionen vom Typ



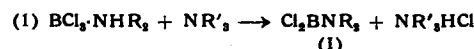
in Lösung an, so läßt sich unter Voraussetzung einer ebenen trans-Elimination zeigen, daß Substituenten am  $\gamma$ -C-Atom durch Abstoßung der am  $\beta$ -H-Atom im Übergangszustand für das 2-Olefin angreifenden Base eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu Gunsten des 1-Olefins verursachen, die mit den experimentellen Ergebnissen von H. C. Brown<sup>3)</sup> im Einklang steht. Substituenten am  $\beta$ -C-Atom und die elektrophile Gruppe X erweisen sich dagegen als sterisch unwirksam. VB [207]

<sup>3)</sup> H. C. Brown u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 77, 3607 [1955]; 78, 2190 [1956].

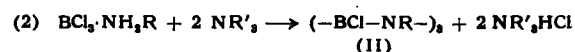
## Rundschau

Die Herstellung von reinstem Bor aus Bortrijodid bearbeiteten L. V. McCarty und D. R. Carpenter. Bortrijodid zerfällt bei 1000 °C unter vermindertem Druck in die Elemente. BJ<sub>3</sub> wurde aus den Elementen synthetisiert und durch Destillation über eine Bor-silicatglas-Kolonne (30 Böden) gereinigt. Die Zersetzung wurde an Tantal bei 1000 °C und 1 mm vorgenommen. Das gewonnene Bor enthielt etwa 0,003 % C, 0,04 % J, 0,03 % Ta und Spuren Ni. Im Verlaufe der Versuche wurde eine neue Bor-Modifikation entdeckt: Bei 900 °C entstand an der Oberfläche des Bors eine rote, glasige Masse; bei 1000 °C wurden kleine rote Kristalle der neuen Modifikation erhalten. Durch Röntgen-Strukturanalyse (F. H. Horn) wurde gezeigt, daß die neue Modifikation aus Einheiten von nahezu regulären Ikosaedern in leicht deformierter kubisch-dichter Packung besteht. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 18 M, Nr. 52). — Ko. (Rd 700)

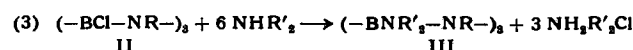
Neuere Ergebnisse der Bor-Stickstoff-Chemie teilten K. Niedenzu und J. W. Dawson mit. Einwirkung eines tert. Amins auf das Bortrichlorid-Addukt eines sek. Amins liefert B-Dichlor-N-dialkylborazen (I). Führt man die Reaktion zwischen tert. Amin und



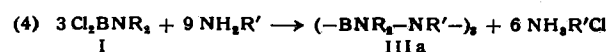
dem BCl<sub>3</sub>-Addukt eines prim. Amins aus, so erhält man B-Trichlor-N-trialkylborazol (II). Umsetzung von II mit Aminen liefert



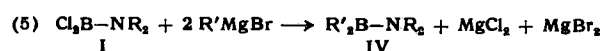
entspr. B-Triamino-N-trialkylborazole (III). Den gleichen Ver-



bindungstyp erhält man aus wasserfreiem Ammoniak bzw. prim. Aminen mit I. Grignard-Verbindungen geben mit N-substituierten

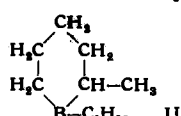
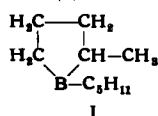


B-Dichlorborazenen (I) verschiedenen Alkyl-substituierte Borazene



(IV). (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 34 M, Nr. 89). — Ko. (Rd 727)

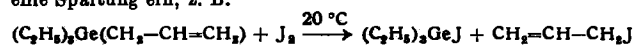
Die thermische Zersetzung von Trialkylboranen bearbeitete P. F. Winternitz. Während Trialkylborane mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-Resten beim Erhitzen ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Diboran-6-Derivate liefern, entstehen beim Erhitzen von Tri-n-amyloboran-3



unter Rückfluß trans-3-Penten, Wasserstoff und der Heterocycolus I im Molverhältnis 1:1:1. Tri-n-hexylboran-3 gibt entsprechend trans-3-Hexen, Wasserstoff, geringe Mengen II, eine polymere Sub-

stanz der empirischen Zusammensetzung B(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>x</sub> sowie unverändertes Tri-n-hexylboran-3. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 19 M, Nr. 54). — Ko. (Rd 728)

Das chemische Verhalten des Vinyl- und Allylgermane wurde von P. Mazerolles und M. Lesbre näher studiert. Allylgermane addieren weder Halogene noch Halogenwasserstoffsäuren; es tritt vielmehr eine Spaltung ein, z. B.



Degeen addieren die Vinylgermane glatt Brom und Bromwasserstoffsäure; Vinyl- und Allylgermane addieren Mercaptane. In alkoholischer Lösung werden die Allyl-Verbindungen von Quecksilberchlorid gespalten. Es bildet sich dabei schwer lösliches Allylquecksilberchlorid (Fp 104 °C). (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 248, 2018 [1959]). — Ost. (Rd 701)

Trimethylbleihydrid haben R. Duffy und A. K. Holliday bei der Reaktion von Trimethylbleichlorid und KBH<sub>4</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> bei -33 °C erhalten. Das Ammoniak wurde nach der Reaktion bei -78 °C abgezogen, so daß kein Verlust an flüchtigen Bor- und Blei-Verbindungen eintrat. Der Rückstand wurde auf -5 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur destilliert (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PbH ab und wird bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs kondensiert; Fp ca. -100 °C. Die Verbindung zerfällt schon oberhalb -100 °C langsam. (Proc. Chem. Soc. 1959, 124). — Ost. (Rd 713)

Tetravinylblei wurde von E. C. Juenge und S. E. Cook durch Umsetzung von Bleitetraäthylchlorid (oder Bleitetraacetat) mit Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran dargestellt. Analog konnten Triphenylvinylblei bzw. Diphenyldivinylblei durch Umsetzung von Vinylmagnesiumbromid mit Triphenylbleichlorid bzw. Diphenylblei-dichlorid erhalten werden. Umsetzung von Tetravinylblei mit Chlor liefert Divinylblei-dichlorid, mit Chlorwasserstoff bzw. Essigsäure entstehen Trivinylbleichlorid bzw. Trivinylblei-acetat. (135. Meeting Amer. chem. Soc. April 1959, 25 M, 66). — Ko. (Rd 729)

Der Inhalt von Gasblasen in Glas wurde von J. C. Neerman und F. R. Bryan massenspektrographisch analysiert. Die Blasen enthalten zur Hauptsache SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, daneben Spuren von Ar und O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O und CO konnten nicht nachgewiesen werden. Der gefundene Stickstoff ist atmosphärischer Herkunft, wie aus dem N<sub>2</sub>:Ar-Verhältnis von etwa 80:1 hervorgeht. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Gase ist außerordentlich starken Schwankungen unterworfen; so betrug in verschiedenen Blasen des gleichen Glases der Gehalt an SO<sub>2</sub>: 0 bis 98%; CO<sub>2</sub>: 2 bis 70%; N<sub>2</sub>: 0 bis 82%. (Analytic. Chem. 31, 532 [1959]). — Ko. (Rd 730)

Die Reaktion zwischen Alkylmagnesiumhalogeniden und Thiophosphorylchlorid PSCl<sub>3</sub> untersuchten P. J. Christen, L. M. van der Linde und F. N. Hooge. Bei Anwendung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Isobutylmagnesiumhalogenid wurden Verbindungen vom Typ (R<sub>3</sub>PS)<sub>2</sub> erhalten. Diese Grignard-Reaktion wurde in allen Fällen so ausgeführt, daß 4 Mol Alkylmagnesiumhalogenid mit einem Mol PSCl<sub>3</sub> umgesetzt wurden. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 [1959]). — Ost. (Rd 716)