

Die Untersuchung dieser Synthese unter Variation beider CH-acider Partner zeigte, daß ein allgemein anwendbares Syntheseprinzip vorliegt, nach dem unsymmetrische Kondensationsprodukte in Ausbeuten von über 80 % dargestellt werden können. Voraussetzung ist nach bisherigen Erfahrungen die leichtere H₂O-Eliminierung aus der Methylol-Verbindung der einen CH-aciden Komponente und ein höheres nucleophiles Potential am Anion der anderen. Die Kondensationen wurden mit Paraformaldehyd durch 2 bis 20stündiges Kochen in Toluol oder Xylol in Gegenwart von sek. oder tert. Aminen als Katalysator erreicht.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, den Farbenfabriken Bayer und der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Eingegangen am 6. September 1959 [Z 826]

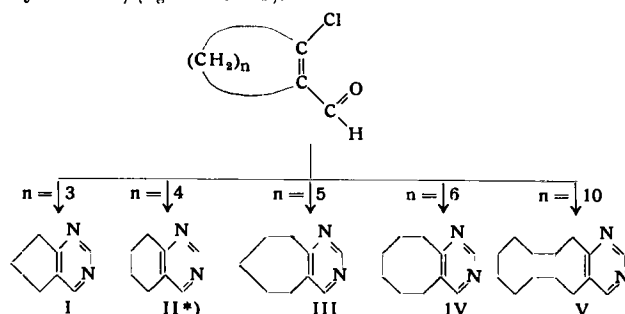
¹⁾ II. Mitteilung; vgl. I. Mitteilung unter ²⁾. — ²⁾ H. Hellmann u. F. Lings, diese Ztschr. 66, 201 [1954]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 297, 283 [1954].

Darstellung einiger in 4- und 5-Stellung substituierter Pyrimidine

Von Dr. W. ZIEGENBEIN und Dr. W. FRANKE

Wissenschaftliches Laboratorium der Chemischen Werke Huls AG, Marl

Die als chlorierte Enole von 1,3-Ketoaldehyden zu betrachtenden 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene-(1), die aus Ringketonen mit Vilsmeier-Reagenz leicht zugänglich sind¹⁾, bilden mit überschüssigem Formamid bei 180–190 °C 4,5-Polymethylen-pyrimidine. Es ließen sich so neue, den Pyrimidin-Ring enthaltende Ringsysteme herstellen^{2,3)}. Aus Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon, -dodecanon, -dodecadien-(1,5)-on-(9) und α -Tetralon erhielten wir in guten Ausbeuten über die 1-Formyl-2-chlor-cycloalkene die entspr. in 4- und 5-Stellung substituierten Pyrimidine⁴⁾ (vgl. Tabelle 1).



Versamlungsberichte

Welt-Erdöl-Kongreß

30. Mai bis 5. Juni 1959 in New York

Aus den Vorträgen:

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: *Organometallic Compounds in Petrochemistry*.

Der Vortrag war in wesentlichen Teilen demjenigen gleich, den der Autor unter einem ähnlichen Titel am 30. Sept. 1958 auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie in Goslar bei Gelegenheit der Verleihung der Carl-Engler-Medaille gehalten hat¹⁾. Alles Persönliche war ausgelassen, anderes gekürzt. Dafür wurden am Ende die wesentlichen Grundzüge des neuen Mülheimer Verfahrens zur elektrolytischen Herstellung von Tetraäthylblei mitgeteilt. Es ist aus den ersten, 1955 bekanntgegebenen^{2,3)} Anfängen heraus in vier Jahren wechselvoller Forschungsarbeit zusammen mit H. Lehmkuhl, E. Hüther, H. Dislich und W. Grimme entwickelt worden.

Anfangs wurde in Mülheim der Komplex NaF·2Al(C₂H₅)₃ unter Verwendung einer Anode aus Blei elektrolysiert, wobei sich an der Kathode Aluminium und an der Anode Tetraäthylblei bil-

¹⁾ K. Ziegler, Erdöl u. Kohle 11, 766 [1958].

²⁾ K. Ziegler, Experientia, Suppl. 11, 274–287, 277 (Basel 1955).

³⁾ K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

		Ausb. %	Kp _{Torr} /°C Fp °C (aus Äther)	n _D ²⁰	Pikrat Fp °C (aus Methanol)
4,5-Trimethylen-pyrimidin	I	60,5	Fp 37		137,5
4,5-Tetramethylen-pyrimidin	II*)	50	23/121–123	1,5368	108–109
4,5-Pentamethylen-pyrimidin	III	61	18/127–129	1,5338	123–124
4,5-Hexamethylen-pyrimidin	IV	51	5/110–112	1,5363	138–139
4,5-Decamethylen-pyrimidin	V	56	Fp 31–32		126–127
3,4-Dihydro-naphtho-1,2:4,5'-pyrimidin	VII	75	Fp 53,5–54,5		228,5
1,2-Pyrimidino-cyclododecatrien-[1 (4,8 oder 5,9)]	IX	65	Fp 91		115–116

Tabelle 1

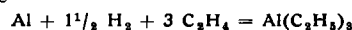
*) H. Brederick u. Mitarbb.²⁾ haben 4,5-Tetramethylen-pyrimidin (= 5,6,7,8-Tetrahydrochinazolin) erstmals aus α -Hydroxymethyl-cyclohexanon mit Formamid erhalten.

4,5-Trimethylen-pyrimidin (I): 70 g 1-Formyl-2-chlor-cyclopenten-(1) werden im Verlauf von 2 h unter Rühren in 300 g auf 180–190 °C erhitztes Formamid eingetropft. Die Temperatur wird noch 1 bis 2 h gehalten. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in verd. wäßrige Natronlauge, extrahiert mehrmals mit Chloroform, trocknet über Natriumsulfat und destilliert. Man erhält bei 67–69 °C/4 Torr 42 g I als farblose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit kristallisiert. Nach Umlösen aus Äther Fp 37 °C, Pikrat: Fp 137,5 °C (aus Methanol). Analog werden die anderen, in der Tabelle 1 enthaltenen 4,5-substituierten Pyrimidine gewonnen.

Eingegangen am 7. September 1959 [Z 823]

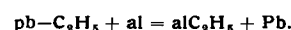
¹⁾ Ž. Arnold u. J. Žemlička, Proc. chem. Soc. 1958, 227. — ²⁾ H. Brederick, R. Gompper u. G. Morlock, diese Ztschr. 68, 151 [1956]; Chem. Ber. 90, 942 [1957]. — ³⁾ W. Ziegenbein u. W. Franke, diese Ztschr. 71, 573 [1959]. — ⁴⁾ D. Pat.-Anm. C 17 215 IVb/12p vom 21. 7. 1959.

deten, während der Elektrolyt z.T. in NaF·Al(C₂H₅)₃ bzw. Na[Al(C₂H₅)₃F] überging. Das Aluminium gab mit Wasserstoff und Äthylen gemäß



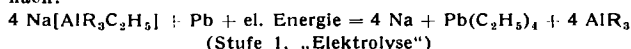
wieder Aluminiumtriäthyl. Dieses diente zur Regenerierung des Elektrolyten. Insgesamt wurde hiernach das Tetraäthylblei unter ausschließlichem Verbrauch von Blei, Wasserstoff und Äthylen synthetisiert.

Die weitere Entwicklung dieses ersten Verfahrens war nicht einfach. Vor allem machte das kontinuierliche Ausstragen des festen Aluminiums aus der Elektrolysenzelle große Schwierigkeiten, ebenso auch die Ausschaltung der Rückreaktion

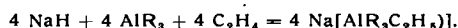


Ein durchgreifender Erfolg stellte sich erst ein, als man zu Anordnungen überging, bei denen sich Natrium in zusammenhängender, flüssiger Form an der Kathode abscheidet. Dieses kann ohne die geringste Schwierigkeit aus der Zelle entfernt werden. Der Elektrolyt hat die allgemeine Formel Na[AlR₂C₂H₅], wobei über das „R“ noch keine näheren Angaben gemacht wurden. Es kann zur

Vereinfachung der Überlegung als eine Art Lösung von NaC_2H_5 in AlR_3 betrachtet werden. Die Gleichung der Elektrolyse ist hier-nach:



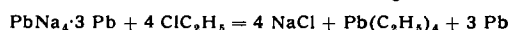
Das Tetraäthylblei fällt zunächst in Mischung mit vier Mol der nicht komplexen Aluminiumverbindung „ AlR_3 “ an, von der es sehr leicht nach verschiedenen Verfahren getrennt werden kann (Stufe 2, „Trennung“). Das Natrium aus der Elektrolyse wird — in einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff suspendiert — kontinuierlich bei 200–250 °C mit Wasserstoff von 10 atm Druck in eine Suspension von Natriumhydrid umgewandelt (Stufe 3, „Hydrierung“), anschließend folgt — wieder bei etwa 10 atm — die Regenerierung des komplexen Elektrolyten gemäß



Damit ist der Reaktionscyclus geschlossen. Stufe 3 und 4 lassen sich in eine kontinuierliche Reaktionsfolge mit zwei hintereinander geschalteten Reaktoren bei Zuführung des Wasserstoffs und Äthylens an zwei verschiedenen Stellen zusammenziehen.

Bei der Elektrolyse in Stufe 1 betragen die Stromdichten 30–50 Amp/dm² bei Zellenspannungen von maximal 4 Volt. Die Zellen sind daher klein. Der Energieaufwand pro Tonne $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ beträgt höchstens 1500 kWh. Die Reaktoren der Stufen 3 und 4 für eine Produktion von 1200 t im Jahr haben einen Inhalt von etwa 3 bzw. 1,5 m³.

Gegenüber dem konventionellen Verfahren gemäß



ergeben sich folgende Vorteile:

1. Die gesamte Kochsalzelektrolyse (als 1. Stufe) mit 3000 kWh pro t $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ entfällt bzw. die Produktion von Natrium und Chlor wird für andere Zwecke frei.
2. Die Chloräthyl-Fabrik und die Herstellung der Bleinatrium-Legierung entfallen.
3. Im neuen Prozeß wird das Blei direkt aus dem Block vollständig aufgelöst mit einer Stromausbeute von 95–97 %, nur 3–5 % der Äthyle (bzw. des eingesetzten Äthylens) gehen durch Nebenreaktionen verloren. Demgegenüber wird im konventionellen Prozeß jeweils nur ein Viertel bis ein Drittel des eingesetzten Bleis in Tetraäthylblei umgewandelt. Der Rest muß laufend aus einem Schlamm regeneriert und in den Prozeß zurückgeführt werden.

H. J. GIBSON, W. B. LIGETT und T. W. WARREN, Detroit: *Antiklopfmittel, Forschung, Entwicklung und Anwendung*.

Am Methyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl (I) wurden Erforschung und Entwicklung neuer derartiger Stoffe erläutert.

Ein handelsübliches Antiklopfmittel soll neben hoher Antiklopfwirkung u. a. noch folgende Eigenschaften besitzen: gute Kraftstofflöslichkeit, schlechte Wasserlöslichkeit, niedriger Gefrierpunkt, angemessene Flüchtigkeit, Stabilität in Fluids und Benzin. Um ein sicheres Handhaben zu gewährleisten, ist es auch erforderlich, die toxischen Eigenschaften des Antiklopfmittels genau zu kennen. I ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,39 und einem Mangan-Gehalt von 24,7 %. Der Gefrierpunkt ist 1,5 °C, der Siedepunkt 233 °C. Es ist unlöslich in Wasser und bei Zimmertemperatur mischbar mit organischen Lösungsmitteln.

Besonders bemerkenswert ist sein „Promoter-Effekt“, d. h. der außerordentlich günstige Oktanzahlgewinn bei geringem Zusatz zu maximal verbleiten Kraftstofftypen, insbes. bei alkylierten Kraftstoffen. Ein zunehmender Aromatengehalt vermindert die Ansprechbarkeit des verbleiten Kraftstoffs auf Zusätze von I. Der Mechanismus der Antiklopfwirkung scheint ähnlich dem von Bleitetraäthyl zu sein.

Geringe Zusätze von I zu verbleiten Kraftstoffen ergaben eine Verkürzung der Lebensdauer der Auslaßventile. Diese Erscheinung kann aber durch Zugabe bestimmter Phosphor-Verbindungen korrigiert werden.

Wegen seines hohen Preises dürfte I wahrscheinlich nicht als primäres Antiklopfmittel in Frage kommen, sondern als Zusatz zu Bleitetraäthyl.

T. R. LUSEBRINK, H. B. MINOR, A. C. NIXON und B. M. STECKLER, Emeryville, Calif. (USA): *Oxydations-Inhibitoren für moderne Kraftstoffe*.

Benzine sprechen gut auf folgende Klassen von Oxydationsinhibitoren an: Alkylierte bis-, bi- und mono-Phenole, aromatische Diamine und Aminophenole. Die aromatischen Diamine und Aminophenole zeigen bei hohen Temperaturen und erhöhten Sauerstoff-Partialdrücken ein günstigeres Verhalten, aber nicht bei normalen Temperaturen und Drücken. An Hand der Versuchsergebnisse zeigte sich 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol als bester Oxydationsinhibitor für Motor-Benzine.

Die Oxydations-Inhibierung von Turbinentreibstoffen hinsichtlich Lagerstabilität bei normalen Temperaturen ist nicht leicht möglich, doch verbessern phenolische Antioxydantien die thermische Stabilität des Treibstoffs.

Die geringe Ansprechbarkeit der Destillate (Kraftstoffe, Heizöle) auf Inhibitoren bei normalen und verschärften Bedingungen scheint durch die Anwesenheit von Aromaten, aromatischen Olefinen und heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrolen, Thiophenolen und Alkyl-Thiophenen verursacht zu sein. In einigen Fällen können aliphatische Amine als Stabilisatoren bei erhöhten Temperaturen dienen, zeigen jedoch wenig Wirkung bei Zimmertemperatur.

Sind Metalle, besonders Kupfer, in Berührung mit einem Kraftstoff, so wirken Metall-deaktivatoren als Antioxydantien. Die Wirkung des wichtigsten, handelsüblichen Deaktivators, nämlich Di-sälicylal-1,2-propandiamin, wurde geprüft, wobei sich zeigte, daß die Wirksamkeit mit steigendem Siedepunkt des Kraftstoffes abnimmt.

P. I. SANIN, A. M. KULIEV, V. V. SHER und K. K. PAPOK, Moskau: *Synthetische Schmierölzusätze – Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirksamkeit*.

Vortr. behandelte Untersuchungen über Mehrbereichs-Schmierölzusätze auf der Basis der Metallsalze der Dialkyl-dithiophosphorsäuren. Um den Einfluß der verschiedenen strukturellen Gruppen im Molekül auf ihre wesentlichen Eigenschaften einwandfrei festzustellen, wurden eine Reihe von Dialkyl-dithiophosphaten $[(\text{RO})_2\text{PSS}]_2\text{Me}$, sowie vergleichsweise einige Dialkylphosphate $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2\text{Me}$ und Disulfide $(\text{RO})_2\text{PSS-SSP}(\text{OR})_2$ synthetisiert.

Die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen, die mit steigender Temperatur zunimmt und nahe dem jeweiligen Schmelzpunkt in eine vollständige Mischbarkeit übergeht, ist deutlich abhängig von der Länge der Kohlenwasserstoff-Ketten im Molekül und deren Verzweigungsgrad. Die Salze verschiedener Metalle unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit wesentlich.

Die Detergent-Wirksamkeit hängt in erster Linie von der Anwesenheit eines Metallatoms im Molekül ab, da ein etwa gleichgroßer Effekt von Metallsalzen der Dialkyl-dithiophosphorsäuren und der Dialkylphosphorsäuren erzielt wird, während die strukturell vergleichbaren Disulfide praktisch wirkungslos sind. Die besten Ergebnisse werden mit solchen Produkten erhalten, die lange Kohlenwasserstoff-Ketten wie C_{18} (mit oder ohne Verzweigung) enthalten.

Im Gegensatz hierzu wird die antikorrosive Wirksamkeit der Dialkyl-dithiophosphate im wesentlichen von den Schwefel-Atomen im Molekül beeinflusst, da zwar auch die entspr. Disulfide, nicht aber Dialkylphosphate gleichgünstige Ergebnisse zeigen.

Eine erhebliche Verbesserung der Hochtemperaturstabilität von Schmierölen kann durch eine Reihe dieser Verbindungen erzielt werden. Ebenso wurden unter den geprüften Dialkyl-dithiophosphaten wirksame Dismulgatoren gefunden, bei denen sowohl das Metallatom als auch die Kettenlänge des Kohlenwasserstoff-Restes einen Einfluß auf diesen speziellen Effekt ausüben. Die Wirksamkeit als Stockpunkt-Erniedriger hängt schließlich wiederum von Länge und Verzweigungsgrad des Kohlenwasserstoff-Restes ab, so daß auch hier eine geeignete Auswahl möglich ist.

Bei sorgfältiger Beachtung aller Zusammenhänge kann eine Kombination gefunden werden, worin ein Additiv vom Typ der Dialkyl-dithiophosphate als Detergent, Korrosionsschutzmittel und Antioxydant fungiert; gleichzeitig kann eine Wirksamkeit als Dismulgator und Stockpunktniedriger vorliegen.

G. SPENGLER und H. GEMPERLEIN, München: *Über einen Kleinstprüfstand zur Untersuchung von Kraftstoffen für Strahltriebwerke*.

Es wurde über einen Kleinbrennkammerprüfstand berichtet, der für die Entwicklung und die Auswahl von Kraftstoffen für Luftstrahlantriebe geeignet sein dürfte. Um den Kraftstoffverbrauch je Sekunde so weit als möglich zu reduzieren und damit mit geringsten Kraftstoffmengen auszukommen, wurde der Querschnitt der eigens entwickelten Testbrennkammer extrem klein gewählt. Darüber hinaus wurde der Prüfstand mit Einrichtungen versehen, die die Versuchsdauer so weit als möglich verkürzen; z. B. wurde der Kleinbrennkammer die Form eines Unterschallstrahltriebwerkes gegeben. Damit kann der von diesem Triebwerk entwickelte Schub als integrierendes Maß zur Beurteilung des Ausbrandes mit herangezogen werden. Die Länge der Brennkammer kann während des Versuches soweit kontinuierlich verändert werden, bis bei vorgegebenem Luftdurchsatz die im Triebwerk freigemachten Wärmemengen und der Endquerschnitt der Expansionsdüse einander angepaßt sind. Diese Einstellung wird durch die Messung des Triebwerkschubs und der Druckrückwirkung auf den Diffusor kontrolliert. Damit läßt sich in kürzester Zeit durch

eine Druckeinstellung und eine Längenmessung feststellen, nach wieviel Millisekunden etwa 40, 60 und 80 % einer dem Triebwerk zugeführten Kraftstoffmenge verbrannt sind. Durch Vorwärmung der zum Prüfstand strömenden Luft kann darüber hinaus der Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Kraftstoffaufbereitung und Verbrennung messend verfolgt werden. Damit trägt das Gerät dazu bei, rasch und sicher Aussagen über das Brennverhalten von Kraftstoffen aller Art, über die Umsetzungsgeschwindigkeit und über die Zusammenhänge zwischen Konstitution, Siedeverhalten und Heizwert einerseits und dem Verbrennungsablauf andererseits zu erhalten.

W. FRANZ, PH. GÜNTHER und E. HOFSTADT
München: *Katalysatoren auf der Basis säureaktivierter Bentonite*.

Die Eignung von Bentonit, bzw. des Hauptbestandteils Montmorillonit als Katalysator beruht auf dem Aufbau seines Kristallgitters, charakterisiert durch elementare Schichtpakete, in denen austauschbare K-, Na- oder Ca-Kationen eingelagert sind. Sie bedingen die relativ hohe Austauschfähigkeit von 80–100 Milliäquivalenten/100 g Ton, die durch Säureaktivierung noch wesentlich gesteigert werden kann. Die Kationen werden dabei durch die H-Ionen der Aktivierungssäure ausgetauscht („Montmorillonitsäuren“). Der Katalysator besitzt sauren Charakter und ist damit empfindlich gegen Vergiften durch Alkali. Der genauere Mechanismus der Aktivierung ist noch unklar. Natürliche Bentonite enthalten Eisenoxyside, die besonders beim Cracken schwefelhaltiger Stoffe erhöhte Koksbildung verursachen. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist eine Reduktion der Eisenoxyside von 3 bis 4 % auf 0,1 bis 0,3 %, über Bildung säurelöslichen Eisensulfids möglich (*Houdry-Process*). Der Katalysator wird nach besonderem Verfahren in Kugelform (5 mm Durchmesser) produziert und auf 94–96 „Ball Mill Hardness“ (Härte und Abriebfestigkeit) keramisch gehärtet.

Als natürliche Giftquelle mancher Rohtone wurde feinteiliger Glimmer sowie Feldspat erkannt (bzw. deren hydrolysierbarer Kalium-Restanteil nach der Säureaktivierung; „funktioneller K-Wert“).

Zum Alkylieren von Phenolen, Dehydratisieren z. B. von Cyclohexanol, zum Hydratisieren von Äthylenoxyd und Glykol und zum Polymerisieren z. B. von α -Pinen stehen Spezialkatalysatoren zur Verfügung.

K. SENNEWALD, Knapsack b. Köln: *Acetaldehyd als Rohstoff für Acrylnitril*.

Die größten Acrylnitril-Mengen werden in den USA, ausgehend von Blausäure, nach zwei Verfahren hergestellt. Das ältere Verfahren führt Äthylen in Äthylenoxyd über, das sehr leicht mit Blausäure zu Äthylencyanhydrin reagiert. Letzteres geht durch einfache Wasserabspaltung in Acrylnitril hoher Reinheit über. Das Verfahren ist aber nur wirtschaftlich, wenn billiges Äthylenoxyd verfügbar ist. Bei dem heute weit überwiegenden zweiten Prozeß wird Acetylen mit Blausäure umgesetzt. Die Tendenz geht dahin, das relative teure Acetylen wieder durch das billige Äthylen zu ersetzen, aber einen billigeren Weg, an Stelle über Äthylenoxyd zu finden. Dieser scheint über den Acetaldehyd gegeben, dessen Herstellung neuerdings billig durch Direktoxydation möglich ist⁴⁾.

Die chemische Reaktion verläuft über α -Oxy-propionsäurenitril (Milchsäurenitril) gegenüber β -Oxy-propionsäurenitril bei Äthylenoxyd und gibt 80 % Ausbeute (gegenüber 50 %). Die Schwierigkeit bestand darin, daß das α -Cyanhydrin bei 200 °C zerfällt (das β -Isomere ist bis 300 °C stabil), die Überführung in das Acrylnitril aber durch Dehydratisierung bei 200 °C vorgenommen wird. Die Lösung wurde in einem Verfahrensweg von A. Wolfram gefunden. Eine Mischung aus 80-proz. Phosphorsäure und Milchsäurenitril wird unter Verdünnen so rasch auf 600 °C gebracht, daß nur 20 bis 30 % in Acetaldehyd und Blausäure zerfallen. Diese werden in Milchsäurenitril aufgenommen und im Prozeß rekombiniert.

Als Vorteile dieses Weges werden ausgeführt: 30 % niedrigere Rohstoffkosten, ungefährlicher Prozeß, ausreichende Reinheit für Faserzeugung, Unabhängigkeit vom Standort einer Acetylen-Erzeugung.

H. KREKELER, R. WIRTZ und N. PECHTOLD,
Frankfurt/M.-Höchst: *Gesetzmäßigkeiten bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen zu Acetylen und Äthylen*.

Die Untersuchungen wurden in einer halotechnischen Versuchsanlage des Hoechst-Hoch-Temperatur-Pyrolyse (HTP)-Verfahrens vorgenommen. Bei diesem Verfahren wird Wasserstoff (oder ein anderes Brenngas) mit Sauerstoff verbrannt, allenfalls unter Zusatz von Dampf. In die so entstandenen heißen Gase werden Kohlenwasserstoffe eingeführt, die in einer sehr kurzen Reaktionszeit zu Acetylen, Äthylen und anderen Olefinen gespalten werden.

⁴⁾ J. Smidt u. a., diese Ztschr. 77, 176 [1959].

Dabei hat man es in der Hand, das Verhältnis Acetylen/Äthylen über die Reaktionstemperatur zu variieren. Die Temperatur der Brennergase vor der Crackung hat keinen merklichen Einfluß auf die Ausbeute an Spaltprodukten, solange man eine bestimmte Temperaturgrenze (ca. 2300 °C) nicht überschreitet. Da der Energieverbrauch aber mit steigender Brennergastemperatur stark absinkt, ist es günstig, hohe Temperaturen anzuwenden.

Die Untersuchungen verschiedener reiner Kohlenwasserstoffe ergab, daß geradkettige Paraffine die besten Ausbeuten an Acetylen + Äthylen liefern, wobei das Maximum bei einer Kettenlänge von etwa C₇ bis C₁₀ liegt. Verzweigte Paraffine geben wesentlich schlechtere Ausbeuten. Die Bildung des Acetylens wird dabei weniger beeinflußt als die des Äthylens. Naphthene liefern gute Ausbeuten an Acetylen, die des Äthylens liegen zwischen den Werten für geradkettige und für stark verzweigte Paraffine. Aromaten ergeben nur wenig Crackgas, dafür aber viel Teer und Koks. Olefine benötigen zwar für ihre Spaltung relativ wenig Energie, doch liegen die Ausbeuten an Acetylen + Äthylen unter denen der entsprechenden Paraffine. Auf Grund dieser Untersuchungen kann man die Ausbeuten aus einem Benzin vorausberechnen, wenn eine genaue Analyse des Benzins vorliegt. Derartige Analysen sind mit Hilfe der Gas-chromatographie in vielen Fällen möglich.

A. CLARK, J. P. HOGAN, D. R. WITT und W. C. LANNING, Bartlesville, Oklahoma (USA): *Über die Polymerisation von Acetylen und seiner Homologen*.

Die bekannte Reaktion der Benzol-Bildung aus Acetylen gelingt durch Verwendung hochaktiver Katalysatoren unter milderen Bedingungen mit hohen Ausbeuten. Das Acetylen wird in iso-Butan gelöst und bei 40 °C und 42 atü über den Katalysator geleitet, wobei der stündliche Durchsatz 3 Volumenteile des flüssigen Gemisches (3 Mol-% Acetylen) pro 1 Volumenteil Katalysator beträgt. Unter diesen Bedingungen setzen sich 90 % des Acetylens zu höhermolekularen Produkten um, und zwar erhält man 82 Gew.-% Benzol, 11 Gew.-% andere flüssige Produkte (darunter Alkylbenzole) und 7 Gew.-% Ablagerungen auf dem Katalysator.

Als Katalysator wird eine chromoxyd-haltige Kiesel-Tonerde verwendet, die nach Gebrauch durch Erhitzen mit Luft bei 300 °C regeneriert werden kann.

Auch höhere Acetylene können polymerisiert werden, solange die Acetylen-Gruppe endständig ist. Aus Methyl-acetylen z. B. erhält man dabei als Hauptprodukt 1.2.4-Trimethyl-benzol (daneben 1.3.5-Trimethyl-benzol).

F. F. BRACONIER, P. J. LEROUX, G. C. GRUBB und W. W. WALK, Lüttich und New York: *Acetylen-Herstellung durch Pyrolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe*.

Die Herstellung von Acetylen durch partielle Verbrennung von Methan hat Nachteile (z. B. hoher Energieverbrauch, geringe Ausbeuten, Abhängigkeit von Erdgasquellen). Deshalb wurde ein Verfahren zur Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Propan, Butan, Benzin) entwickelt. Nach diesem Verfahren werden sie dadurch gespalten, daß man sie in einen Strom heißer Verbrennungsgase einführt. Eine Versuchsanlage nach diesem Prinzip läuft in Marly (Belgien).

Für die Verbrennung wird ein besonderer Brenner verwendet. Nach Beendigung der Crackreaktion werden die Gase mit Wasser abgeschreckt, mit Wasser und Öl gewaschen und komprimiert. Anschließend wäscht man das im Gas enthaltene CO₂ mit Ammoniak/Ammoniumcarbonat aus und entfernt dann bei tiefen Temperaturen die höheren ungesättigten Verbindungen mit schwerem Naphtha. Das Acetylen wird schließlich mit wasserfreiem Ammoniak abgetrennt.

In diesem Spaltverfahren erhält man neben Acetylen auch Äthylen. Das C₂H₂/C₂H₄-Verhältnis kann in weiten Grenzen variiert werden. Da ein Teil der zugeführten Kohlenwasserstoffe durch die heißen Flammengase in Kohlenoxyd überführt wird, ist es günstig, die Temperatur der Flammengase durch Zusatz von Dampf zu senken. Man erhält dann eine höhere Ausbeute an Acetylen + Äthylen.

O. REITZ, Ludwigshafen: *Die Anwendung des BASF-Schölen-Verfahrens zur Benzolraffination auf aromatische Benzine aus Övergasungsprozessen*.

Aromaten-reiche Övergasungs-Benzine, die als Nebenprodukte bei der Olefin-Herstellung aus Rohölen und Mineralölfraktionen oder bei der Erzeugung von Synthesegas oder Stadtgas aus solchen Rohstoffen anfallen, können ähnlich wie Rohbenzole katalytisch unter Druck mit wasserstoffhaltigen Gasen raffiniert werden. Die Aromaten bleiben dabei erhalten, während die Olefine teilweise oder vollständig hydriert werden. Durch azeotrope Extraktion

oder extraktive Destillation lassen sich aus dem Raffinat Rein-
aromaten hoher Qualität gewinnen. Daneben kommt eine Verwen-
dung des Raffinates als Motorentreibstoff in Frage. Die Arbeits-
weise wurde aus der katalytischen Druckraffination nach dem
BASF-Scholven-Verfahren entwickelt, das, von Deutschland aus-

gehend, in vielen Ländern die Schwefelsäure-Reinigung der Roh-
benzole mehr und mehr verdrängt und Aromaten von höchster
Schwefelfreiheit liefert. Auch die gemeinsame Raffination von Ko-
kereibenzol und Ölvergasungs-Benzolen ist bereits technisch er-
probt worden. [VB 227]

V. Internationaler Glaskongreß

München, 29. Juni bis 4. Juli 1959

Aus den Vorträgen:

Physik und Chemie des Glases

S. D. STOOKEY, Corning (USA): *Katalytisch angeregte Kristallisation von Glas in Theorie und Praxis.*

Auf Grund theoretischer Überlegungen über Keimbildung und Kristallwachstum wurden geeignete Katalysatoren oder Keimbildner in ein Glasgemenge eingeführt. Dies ermöglicht eine kontrollierte Kristall-Bildung und somit die Herstellung feinkörniger kristalliner Gläser, sog. „glass ceramics“. Katalysatoren für das lichtempfindliche Lithium-Silicatglas sind kolloidales Gold, Silber oder Kupfer („Fotoceram“) bzw. Ti für die „Pyrocera“, d. h. Gläser auf der Basis Al_2O_3 - SiO_2 mit Li_2O oder MgO . Der Katalysator beeinflusst die Zusammensetzung, Konzentration und Größe der Kristalle. In speziellen Fällen kann eine Trennung in zwei flüssige bzw. glasige Phasen vorliegen oder die Keimbildung von der Oberfläche ausgehen. Die physikalischen, chemischen, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser neuartigen Keramik-Gläser lassen sich weitgehend variieren.

L. F. OLDFIELD, Wembley (England): *Der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Wärmeausdehnung von Borosilicat-Gläsern und Eisen-Nickel-Kobalt-Verbindungen sowie ihre Bedeutung für das Verhalten von Glas-Metall-Verschmelzungen.*

Beim Verschmelzen von Glas und Metall treten bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur oft Fehler an der Verbindungsstelle infolge axialer Zugspannungen im Glas auf. Die Kombinationen, in denen dieser Effekt am deutlichsten auftritt, sind Legierungen mit etwa 54 % Fe, 28 % Ni und 18 % Co („Nilo K“, „Fornico“, „Kovar“) mit verschiedenen Borosilicat-Gläsern, trotz passender Wärmeausdehnungskurve. Die Prüfung zweier Gläser mit 24 und 16 % Borsäure zeigte, daß man bei der Entgasung nicht für längere Zeit zwischen 300 und 450 °C verharren darf. In diesem Temperaturbereich nehmen die Zugspannungen im Glase zu, und während des Abkühlens tritt häufig Bruch an der Verschmelzungsstelle bei dem Spannungsmaximum bei 200 °C auf.

C. A. ELYARD, P. L. BAYNTON und H. RAWSON, Rugby (England): *Die Eigenschaften binärer Phosphat-Gläser.*

An binären Phosphat-Gläsern mit Oxyden von Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn und Cd wurden Dichte, Wärmeausdehnungskoeffizient, Viskosität, elektrischer Widerstand, chemische Resistenz, Grenzen der Glasbildung und Entglasungs-Verhalten bestimmt. In dem untersuchten Bereich zwischen 35 und 55 % MeO wurde gefunden, daß mit Erhöhung des MeO-Gehaltes die Starrheit der Glasstruktur zunimmt (Abnahme des Wärmeausdehnungskoeffizienten, Zunahme der Viskosität). Dieses Verhalten kann durch die Netzwerk-Theorie nicht befriedigend erklärt werden; ein anderes Strukturmodell wurde vorgeschlagen.

C. H. GREENE, Alfred (USA) und I. KITANO, Amagasaki (Japan): *Die Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff-Blasen in handelsüblichen Gläsern.*

Im Hinblick auf den Läuterungsprozeß wurde an vier Gläsern das Eindiffundieren von Sauerstoff untersucht. Die Menge war abhängig von der Anwesenheit von Metalloxyden mit verschiedenen Wertigkeiten. Blasen von reinem Sauerstoff wurden in kleine Zylinder aus diesen Gläsern eingebracht, diese dann auf 1000 bis 1300 °C erhitzt und während der Erhitzung der Blasendurchmesser gemessen. Nach einer anfänglichen Verzögerung nahm der Blasendurchmesser proportional mit der Quadratwurzel der Zeit ab. Aus der Neigungsänderung dieser Kurve konnte die Aktivierungsenergie des Diffusions- und Lösungsprozesses abgeschätzt werden.

Struktur des Glases

W. A. WEYL und E. CH. MARBOE, Pennsylvania (USA): *Einige mechanische Eigenschaften von Gläsern und Kristallen und ihre Abhängigkeit von Änderungen der chemischen Bindungskräfte.*

Als Tiefenwirkung („depth action“) bezeichnet man die durch mechanische Spannung hervorgerufenen Änderungen der chemischen Bindungskräfte über einen Bereich von mehreren tausend

Atomen. Ihre Theorie, mit der bereits der Einfluß von Änderungen der Zusammensetzung auf die Viskosität des Glases gedeutet worden war, konnte zur Erklärung der Doppelbrechung isotroper Festkörper unter Spannung herangezogen werden. Weiterhin wurde diese Theorie, nach der die Abschwächung der Bindungskräfte unter Zugspannung zu einer Verfestigung senkrecht zur Spannungsachse führt, zur Erklärung des Fließens spröder Festkörper unter hoher Scherspannung, der Wirkung von Oberflächen und Grenzflächen auf die mechanische Festigkeit (Glasfasern), sowie der Hydrolyse von Glas unter Spannungen (statische Ermüdung, Polieren von Glas) benutzt. Auch das bei der α - β -Umwandlung von Quarz auftretende Minimum des Elastizitätskoeffizienten und Maximum der Härte ließen sich so verständlich machen.

J. KROGH-MOE, Göteborg (Schweden): *Die Borsäure-Anomalie.*

Die strukturtheoretische Erklärung der Borsäure-Anomalie durch Koordinations-Änderung des Bors (*Biscoe* und *Warren*) wurde kritisch beleuchtet. Unter Heranziehung verschiedener Glas-Eigenschaften sowie von Röntgenuntersuchungen an Cäsium-Borat-Gläsern und an Kalium-pentaborat ließ sich die Borsäure-Anomalie so deuten, daß mit zunehmendem Alkali-Gehalt sich die Alkali-Ionen zu größeren Gruppen (cluster-Bildung) zusammenschließen.

A. A. APPEN, Leningrad (UdSSR): *Die Alumobor-Anomalie einiger Eigenschaften der Silicatgläser.*

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von B_2O_3 und Al_2O_3 in Silicat-Gläsern tritt die Alumobor-Anomalie auf, d. h. es existieren Gebiete, in denen die Änderung der Brechungsindizes (Δn_D), der Dichte (Δd) und der dielektrischen Permeabilität ($\Delta \epsilon$) negative Werte annehmen. Untersucht wurden zwei Serien von B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 -Gläsern mit verschiedenen Gehalten an Li_2O , Na_2O und K_2O . Die komplizierten Erscheinungen lassen sich mit Hilfe der Netzwerk-Koordinations-Struktur erklären. Auf Grund theoretischer Leitsätze läßt sich voraussagen, wie sich in jedem einzelnen Fall diese Anomalie auf die Eigenschaften der Gläser auswirken wird und es lassen sich quantitative Berechnungen anstellen. Die Alumobor-Anomalie ist nicht in allen Eigenschaften deutlich ausgeprägt, sondern nur in jenen, auf die sich der Strukturzustand des Glasgerüsts auswirkt.

H. J. L. TRAP und J. M. STEVELS, Eindhoven (Holland): *Die physikalischen Eigenschaften von Invert-Gläsern.*

Die physikalischen Eigenschaften der üblichen Silicat-Gläser werden im wesentlichen durch das ungeordnete Si-O-Raumnetz bestimmt. Geht man zu sehr niedrigen SiO_2 -Gehalten über, so wird das Verhalten dieser sog. Invert-Gläser durch die in das Netzwerk eingelagerten Kationen bestimmt, da nur noch ganz kurze „Si-O-Ketten“ vorhanden sind. Gewisse Eigenschaften, die mit Nahordnungserscheinungen (dielektrische und akustische Verlustzahlen, Viskosität, Ausdehnungskoeffizient) zusammenhängen, sind in umgekehrter Weise von der Zusammensetzung abhängig, wie bei gewöhnlichen Gläsern. Eigenschaften dagegen, die sich aus der Struktur ergeben (Dielektrizitäts-Konstante, Brechungsindex), zeigen denselben Gang wie bei gewöhnlichen Gläsern. Der Übergang von gewöhnlichen zu Invert-Gläsern liegt im Mittel bei zwei Trennstellen-Sauerstoff-Ionen je SiO_4 -Tetraeder. Dieses Kriterium kann sogar dazu herangezogen werden, um bei „Übergangs-Ionen“ festzulegen, welcher Anteil in Form von Netzwerk-„Wandlern“ und welcher als Netzwerk-„Bildner“ in die Glasstruktur eingebaut ist. Gläser dieser untersuchten Art waren: SiO_2 - K_2O -CaO mit SrO oder BaO bzw. mit Na_2O + BaO oder mit K_2O + BaO; P_2O_5 - K_2O -CaO mit SrO, BaO + Li_2O , Na_2O + BaO.

A. J. COHEN, Pittsburgh (USA): *Der Einfluß von Verunreinigungen durch Germanium auf Gitterstörungen in Siliciumdioxid-Modifikationen und Germaniumdioxid.*

Die in Quarzglas nach Beschuß mit Neutronen, in GeO_2 -Glas und mit Ge dotiertem synthetischen Quarz nach Röntgenbestrahlung auftretenden Absorptionsmaxima lassen sich Ge^{2+} , Si^{2+} und Farbzentren zuordnen. Verunreinigungen von Ge werden in den

verschiedenen Zonen von synthetischem Quarz, unabhängig vom Wachstumstyp, gleichmäßig auf Si-Gitterplätzen eingebaut, Al dagegen nur bei unterdrücktem rhomboedrischem Wachstum. Gegenwart von Ge(IV) erhöht bei Wachstum in der Z-Richtung den Anteil von Al auf Si-Gitterplätzen. Die Bildung einer (zum Ge gehörenden) Elektronen-Haftstelle ruft die Bildung einer (zum Al gehörenden) Fehlstelle hervor, und zwar in Zonen, in denen solche Störzentren normalerweise nicht auftreten. Synthetischer, Ge-dotierter Quarz entwickelt nach Röntgenbestrahlung vier Banden, die in Ge-freiem Quarz noch nicht beobachtet wurden. Ein vorläufiges Modell für das Farbzentrum 2800 Å läßt sich auf Grund von optischen und spurenanalytischen Untersuchungen sowie der Elektronen-Spinresonanz vorschlagen. Offensichtlich sind zur Bildung dieser Elektronen-Haftstelle Li und Ge notwendig. Quarze, die diese Störzentren aufweisen, besitzen immer auch ein Störzentrum durch Al, das als Elektronen-Fehlstelle vorliegt.

A. B. BESTUL, Washington (USA): *Anwendung der Williams-Landel-Ferry-Gleichung auf Silicat-Gläser.*

Viscositäts-Temperatur-Kurven im Transformationsbereich werden häufig mit Hilfe der Williams-Landel-Ferry-Gleichung dargestellt und ergeben Transformationstemperaturen anorganischer Gläser, die bis zu 90 °C niedriger sind, als die aus der thermischen Ausdehnung oder aus der 10¹³Poise-Temperatur ermittelten. Viscositätsdaten von Gläsern im Transformationsbereich wurden nun mit dieser Gleichung nach einer modifizierten Methode ausgewertet. Die erhaltenen Kurven gaben die Meßwerte befriedigend wieder. Die für die Konstanten erhaltenen Werte führten zu Leer-Volumen-Anteilen im Transformationsgebiet, die denen für organische Stoffe sehr ähnlich sind. Dies würde bedeuten, daß die Theorie des Transformationspunktes als eines „Iso-Leer-Volumen-Zustandes“ auch auf anorganische Gläser ausgedehnt werden kann. Die Konstanten ergaben auch Werte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Leer-Volumen-Anteils oberhalb der Transformations-Temperatur. Mit Ausnahme der B₂O₃ und Ca(NO₃)₂-KNO₃-Gläser stimmen diese Werte mit entspr. Schätzungen aus Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten überein. Dies läßt vermuten, daß bei Temperaturänderungen im Transformationsbereich die Viscosität nur durch entsprechende Änderungen des Leer-Volumen-Anteils beeinflusst wird. Ein derartiges Verhalten ist jedoch unvereinbar mit einer starken Änderung der Struktur bei Temperaturänderungen. Bei B₂O₃- und Nitrat-Gläsern beeinflussen Temperaturänderungen die Viscosität noch durch weitere Faktoren.

Infrarot-Durchlässigkeit des Glases

A. ABOU-EL-AZM und A. L. HUSSEIN, Dokki Cairo (Ägypten): *Messung der Ultrarot-Durchlässigkeit von hoch bleihaltigen Gläsern und der Zusammenhang mit ihrer Struktur.*

Die Lage der Absorptionsbanden sehr dünner Glasfilme wurde im Bereich von 2 bis 15 µ ermittelt. Bei Bleisilicatgläsern werden die Hauptabsorptionsbanden der SiO₄-Gruppen mit zunehmendem PbO-Gehalt nach größeren Wellenlängen verschoben, desgleichen in einem Glas aus 75% PbO – 25% SiO₂ bei Ersatz des PbO durch ein- oder mehrwertige Metalloxyde. Neue Banden wurden festgestellt: an dem Glas 1 SiO₄ – 0,5 PbO bei 10,5 µ, in den PbO–SiO₂–B₂O₃-Gläsern bei 7,8 µ, deren Intensität mit wachsendem B₂O₃-Gehalt zunahm, bei den PbO–SiO₂–Al₂O₃-Gläsern bei 14,0 µ. Der Ersatz von Si durch Ti brachte die Bande bei 13,2 µ zum Verschwinden. Die Bleiborat-Gläser zeigten die Banden der BO₃- und BO₄-Gruppen, ebenso die PbO–B₂O₃–TiO₂-Gläser. Bei Gläsern mit mehr als einem Mol PbO je Mol B₂O₃ fanden sich bei 11,9 und 14,3 µ zwei neue Banden. Bei tonerhaltigen Borat-Gläsern verschwanden die BO₄-Banden, und es trat die dem AlO₄ zugeschriebene Bande bei 14,3 µ auf.

H. SCHOLZE, Würzburg: *Die Durchlässigkeit von Gläsern im nahen Ultrarot bei Temperaturen bis zum Einfrierbereich.*

Die Intensität der die Durchlässigkeit von Gläsern im nahen Infrarot bestimmenden Banden der freien OH-Gruppen bei 2,7 bis 2,9 µ und der gebundenen OH-Gruppen bei 3,3 bis 3,9 µ und 4,25 µ nimmt mit steigender Temperatur ab. Dabei bleibt die Lage der 2,7 bis 2,9 µ-Bande konstant, während sich die bei 3,3 bis 3,9 µ infolge Aufwertung der Glasstruktur nach kürzeren Wellen verschiebt. Gebundene OH-Gruppen lagern sich in freie OH-Gruppen um, so daß bei Vorliegen von gebundenen OH-Gruppen ein Ansteigen der Bande bei 2,9 µ zu beobachten ist. Aus der Temperaturabhängigkeit dieser Umlagerung errechnet sich die Wärmetönung dieser Reaktion. Sie liegt bei Zimmertemperatur unter 3 kcal/mol und erreicht im Erweichungsintervall den von der Theorie geforderten Wert von etwa 5 kcal/mol, der bei weiterer Temperaturerhöhung konstant bleibt. Mit diesen Werten läßt sich aus dem IR-Spektrum bei Zimmertemperatur das Spektrum bis etwa 4 µ bei hohen Temperaturen berechnen.

R. V. ADAMS und R. W. DOUGLAS, Sheffield (England): *Infrarot-Absorption und Glas-Struktur.*

Die Zuordnung der Infrarot-Absorptionsmaxima von Silicat-Kristallen, SiO₂-Glas, binären Silicat-Gläsern und B₂O₃- bzw. Borat-Gläsern mit Li, Na, Pb, Al, sowie Borosilicat-Gläsern wurde untersucht. Wasser liegt im SiO₂-Glas als OH-Gruppe, in Gläsern mit Netzwerk-Wandlern in Wasserstoff-Brücken-Bindung vor. Te in Tellurit-Gläsern ist von sechs Sauerstoffen umgeben.

Überwachung der Glasqualität

W. WARD, C. PARTON und F. HARTLEY, St. Helens, Lancashire (England): *Silicat-Analyse mit einem registrierenden Spektrographen.*

Der Hilger-Dreimeter-Gitter-Polyehromator wurde den Bedürfnissen der Silicatanalyse angepaßt; zur Anregung des Bogens diente Gleichstrom. Elemente, die in Sanden, feuerfesten Baustoffen und verschiedenen Gläsern in einer Konzentration unter 10% vorkommen, ließen sich mit einer Genauigkeit bestimmen, die der von chemischen Analysemethoden vergleichbar ist. Die gesamte Probenvorbereitung dauert etwa 30 Minuten. Die eigentliche Analyse benötigt 4 min.

W. KESSLER und G. SCHEIBE, München: *Methoden der Spektralanalyse, ihre Genauigkeit und ihre Anwendung auf Glas.*

Fehlerquellen bei der Emissionsspektralanalyse, die meist in der Elektrode liegen, lassen sich durch geeignete Meßprinzipien (Zweilini- oder Differential-Verfahren) eliminieren. Bei der Glasanalyse konnte bisher nur das Zweilini-Verfahren angewandt und bei der Bestimmung von Fe₂O₃ bzw. Al₂O₃ eine Genauigkeit von ± 6 bis 8% erzielt werden. Unter Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen, wie Körnung des Glaspulvers, Schwankungen der Funkenerzeuger-Versorgungsspannung, Linsenrasterabbildung und Streuung gleicher Elektroden untereinander, sowie unter Verwendung von aufgeschmolzenen Gläsern an Stelle des Glases selbst ließ sich die Analysengenauigkeit auf etwa ± 1,6% steigern. Im Vergleich dazu ergibt die Röntgenfluoreszenzanalyse nur bei Fe₂O₃ eine ähnliche Genauigkeit, während sie bei Al₂O₃ ± 9% beträgt.

Geschichte des Glases

A. v. SALTERN, Corning (USA): *Die Bedeutung der Ausgrabungen von Gordion für die Geschichte des Luxusglases.*

Bei den Ausgrabungen in Gordion/Türkei (1950–57) wurden u. a. gefunden: 1. eine Schale aus klarem geschliffenem Glas mit zentralem Umbo und 32 Rippen, datiert spätes 8. Jahrh. v. Chr. Vergleiche mit in Nimrud gefundenen Gläsern aus dem 8. und 7. Jahrhundert v. Chr. und assyrischen gerippten Schalen aus Metall lassen darauf schließen, daß diese Schale auch in Assyrien, wo damals eine wichtige Glasindustrie bestanden haben muß, hergestellt und nach Gordion (Phrygien) exportiert worden ist. 2. Fragmente von Schalen und Bechern aus durchsichtigem, geschliffenem Glas, 3. Jahrh. v. Chr., von hervorragender Qualität, scheinen Vertreter der hellenistischen Luxusglasindustrie zu sein und sind in einem oder mehreren Glaszentren im Nahen Osten entstanden. 3. Eine fragmentierte halbkugelförmige „Zwischengoldglas“-Schale, 2. Hälfte des 3. Jahrh. v. Chr., ist wahrscheinlich ein Importstück aus Alexandrien und ermöglicht nun, eine kleine Gruppe von bekannten Goldglasschalen besser zu datieren. Diese Funde weisen darauf hin, daß sehr wahrscheinlich eine ununterbrochene Tradition in der Herstellung von durchsichtigem, geschliffenem Glas sich vom 9. Jahrh. v. Chr. bis in die späthellenistische Zeit hin erstreckte.

D. B. HARDEN, London (England): *Neue Erkenntnisse über römisches und frühmittelalterliches Fensterglas.*

Bisher wurde angenommen, daß das römische Fensterglas in einer flachen Mulde durch Gießen hergestellt wurde. Man unterscheidet 2 Arten dieser durchscheinenden Gläser: solche mit einer matten und einer blanken Oberfläche, andere mit zwei blanken Oberflächen. Der Übergang von matt/blank zu beiderseitig blank ist kontinuierlich; dies macht wahrscheinlich, daß überall ein Verfahren benutzt worden ist, und zwar das Zylinderverfahren. Alle römischen Fenstergläser aus Großbritannien und dem westlichen römischen Imperium sind demnach Tafelglas, also nicht gegossen worden. Dafür spricht der runde Querschnitt der Kanten, die Unebenheit der Unterseite, Form der Blasen, ferner, daß durch Gießen solch dünnes Glas nicht herzustellen ist, daß die Werkzeugspuren auf der oberen Fläche auch vom Glätten des Zylinders herühren können und daß eine matte Unterseite auch bei zu weichem Glas durch Kontakt mit der Ofensohle entstehen kann. Die Erfindung des Gießverfahrens für Flachglas mußte demzufolge nicht den Römern, sondern der französischen Glasindustrie des späten 17. Jahrhunderts zugeschrieben werden.

W. E. S. TURNER und H. P. ROOKSBY, Sheffield und Wembley (England): Überblick über die Trübungsmittel in allen Opalgläsern aus drei Jahrtausenden.

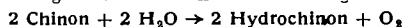
Unter Heranziehung von Röntgenbeugung und chemischen Analysen wurden die zur Herstellung von Opalglas benutzten Trübungsmittel (außer Gasblasen) untersucht. Antimon fand sich als $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, gelegentlich als analoge Pb^{2+} -Verbindung, in ägyptischen und assyrischen, türkisfarbenen und weißen Alkali-kalk-kieselsäure-Opalgläsern, aus der Zeit von 1400 v. Chr. bis um Chr. Geburt (besonders zur Zeit der Portlandvase). Zinn läßt sich erst in Gläsern aus der Zeit um Chr. Geburt und des Mittelalters feststellen, so im Opalschmuck einer venezianischen Flasche (Mitte des 15. Jahrh.), in einem englischen Opal-Becher (spätes 17. Jahrh.). Bleiarsenat war das Trübungsmittel einer venezianischen Schale (1741); von diesem Zeitpunkt an wird Arsen häufig angewandt. Das siegellack-rote Glas, das eine lange und kontinuierliche Geschichte wenigstens seit 1400 v. Chr. hat, ist kein echtes Opalglas, sondern enthält Kupferoxyd. [VB 231]

Gesellschaft für Physiologische Chemie

am 24. September 1959 in Berlin

O. WARBURG, G. KRIPPAHL, H.-S. GEWITZ und W. VÖLKER, Berlin: Über den chemischen Mechanismus der Photosynthese.

Gibt man zu grünen Grana¹ Chinon (Benzochinon oder β -Naphthochinonsulfosäure), so wird das Chinon im Licht unter Sauerstoff-Entwicklung reduziert nach der Gleichung

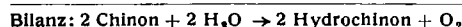
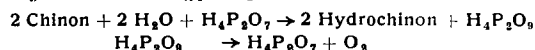


In der Bilanz ist diese Reaktion, die so schnell wie die Photosynthese in lebenden Zellen verlaufen kann, eine Zersetzung des Wassers durch Chinon.

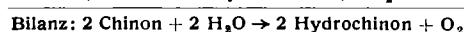
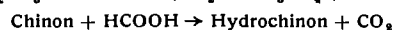
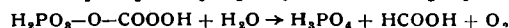
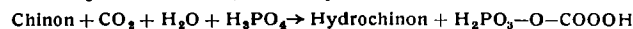
¹) O. Warburg: Heavy Metals and Enzym Action, Clarendon Press, Oxford 1949.

Was den Mechanismus anbetrifft, so ist ein gewisser niedriger Kohlensäure-Druck²) notwendig (Halbwertsdruck etwa 10 mm Wasser), was nahelegt, daß hier Kohlensäure durch Zwischenreaktionen katalytisch wirkt. Andererseits ist auch Phosphorsäure notwendig, was nahelegt, daß hier auch Phosphorsäure durch Zwischenreaktionen katalytisch wirkt. Bedenkt man noch, daß sich der Sauerstoff, welcher Art auch die Zwischenreaktionen sein mögen, immer aus einem Peroxyd entwickeln muß, da die Entwicklung atomaren Sauerstoffs energetisch und chemisch auszuschließen ist, so ergeben sich zwei mögliche Wege für den Mechanismus der Chinonreaktionen: Entweder das Chinon oxydiert im Licht Wasser zu Wasserstoffperoxyd und der Sauerstoff entwickelt sich aus einem phosphorylierten Wasserstoffperoxyd, oder das Chinon oxydiert im Licht die Kohlensäure zu einem Kohlensäureperoxyd und der Sauerstoff entwickelt sich aus einem phosphorylierten Kohlensäureperoxyd. Aus diesen Überlegungen ergeben sich die beiden folgenden Wege:

1. Weg über Wasserstoffperoxyd:



2. Weg über Kohlensäure-Peroxyd:



Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Wegen — die eine Entscheidung wäre, ob die Photosynthese eine Photolyse des Wassers oder eine Photolyse der Kohlensäure ist — ist heute noch nicht möglich. Aber für andere Wege ist nunmehr kaum mehr Raum. [VB 240]

²) O. Warburg u. G. Krippahl, Z. Naturforsch. 13b, 500 [1958].

Rundschau

Cyan-Silicon-Elastomere besitzen nach T. C. Williams, R. A. Pike und F. Fekete ausgezeichnete Oxydationsstabilität bis zu 250 °C, hohe Lösungsmittelbeständigkeit und eine gegenüber Dimethylsilicon-Kautschuken verbesserte Flexibilität bei tiefen Temperaturen. Zur Darstellung der monomeren Cyanalkyl-chlorosilane wird beispielsweise Trichlorsilan an Acrylnitril addiert. Durch Hydrolyse, eventuell im Gemisch mit anderen Organochlorosilanen, und Weiterkondensation entsteht in üblicher Weise das Polymere. Die beste Oxydationsbeständigkeit wird bei β - und γ -Cyanalkyl-Seitenketten beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften der Cyan-Silicon-Polymere sind denen der normalen Dimethyl-Produkte sehr ähnlich. (Ind. Engng. Chem. 51, 939 [1959]). —Se. (Rd 883)

Triäthylboran zur Alkylierung von Metallverbindungen kann auch in Wasser benutzt werden, fanden J. B. Honeycutt jr. und J. B. Riddle. Beispielsweise wurde HgO in Wasser mit einem dreifachen Überschuß von NaOH bei 75 °C in 10 min mit Triäthylboran (1:1) zu Diäthylquecksilber umgesetzt, das sich als schweres Öl absetzte; Destillation gab ein Reinsprodukt in 95 % Ausbeute. In Glykoldimethyläther wurde eine Ausbeute von 66 % erzielt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2593 [1959]). —Se. (Rd 881)

TiCl_4 -Metall-Gemische polymerisieren nach K. Fukui und Mitarbb. wirksam Äthylen und Propylen. Al-Pulver oder Späne sowie Mg und Zn wurden im Gemisch mit Titanhalogeniden untersucht. $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3$ -Gemische mit Al-Pulver geben die relativ wirksamsten Katalysatoren (max. bei 180 °C, 50–200 atm). TiCl_4 ist mit Al unwirksam und liefert nur ölige Produkte. Dichte und Schmelzpunkte der Äthylen-Polymeren liegen höher als bei Hochdruckpolyäthylen. Bei Mol-Gewichten bis zu 400 000 werden Reißfestigkeiten von 100 bis 250 kg/cm² bei Bruchdehnungen bis zu 900 % beobachtet. Für die Polymerisation wird ein kationischer Mechanismus vorgeschlagen. (J. Polymer Sci. 37, 341, 353 [1959]). —Se. (Rd 884)

Terephthalsäure direkt aus Benzol erhält man nach B. Blaser, H. Schirr und W. Stein, wenn man dieses mit CO_2 unter Druck (z. B. 1400 at) in Gegenwart wasser- und säurebindender Mittel (Al_2C_3 und K_2CO_3) sowie eines Cd- oder Zn-haltigen Katalysators (z. B. Cadmiumfluorid) 16 h auf 410 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Benzol abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und aus der heißen wäßrigen Lösung durch Ansäuern mit HCl die Terephthalsäure ausgefällt.

Ausbeute: 7,15 g Terephthalsäure aus 300 ml Benzol. Mit Äther lassen sich aus der Mutterlauge weitere 2,1 g wasserlöslicher aromatischer Carbonsäuren extrahieren. (DAS 1048905). —Hg. (Rd 830)

Poly-1.4-cis-butadiene, die beim Strecken kristallisieren und die daher ein dem Naturkautschuk analoges Verhalten zeigen, sind zum erstenmal mit Hilfe des Katalysator-Systems $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—TiCl}_4$ erhalten worden. Auch wenn heute bessere Katalysatoren für diese Polymerisation bekannt sind, hat das obige System hier für den Reaktionsmechanismus der stereospezifischen Polymerisationen aufschlußreiche Ergebnisse geliefert. Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist das Molverhältnis $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$. Variiert man dieses von 0,5 nach 1 bzw. 2, so findet eine fortschreitende Alkylierung des noch beim Verhältnis 0,5 fast reinen TiCl_3 statt, und auch der Al-Gehalt, in Form von Al-Ti-Komplexen, nimmt im unlöslichen Anteil zu. Beim mit dem Molverhältnis 2 hergestellten Katalysator ist der unlösliche Teil allein bereits katalytisch wirksam, während bei niedrigeren Molverhältnissen nur die Kombination der löslichen mit der unlöslichen Phase die Polymerisation des Butadiens katalysiert. Die Zusammensetzung der Polymerisationsprodukte hängt ebenfalls vom Molverhältnis Al/Ti ab. Beim Verhältnis 0,5 erhält man fast nur z. T. vernetztes Poly-1.4-trans-butadien. Beim Verhältnis 1 entstehen mit hoher Ausbeute amorphe Polymere mit gemischter 1.4-trans- und 1.4-cis-Struktur, während beim Molverhältnis 2 mechanische Gemische von kristallinem Poly-1.4-trans-butadien mit amorphem, unter Strecken kristallisierbarem Poly-1.4-cis-butadien erhalten werden. Bei höheren Molverhältnissen (etwa 4) entstehen fast nur ölige Produkte, die reich an Poly-1.2-butadien-Einheiten sind. (G. Natta, C. Porri, A. Mazzei u. D. Morero, Chim. e l'Ind. 41, 398 [1959]). —D'A. (Rd 862)

Die Darstellung und Eigenschaften hochfluorierter Alkohole beschreibt D. R. Baer. Man erhält diese als Ausgangsmaterial für oberflächenaktive Stoffe, Hochtemperatur-Schmieröle usw. interessanten Verbindungen der Formel $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ durch Radikal-Polymerisation von Tetrafluoräthylen in Gegenwart von Methanol bei erhöhtem Druck und Temperatur. Der Polymerisationsgrad n läßt sich entsprechend den für Kettenreaktionen gültigen Gesetzen regeln; bei großem Methanol-Überschuß und relativ hoher Initiator-Konzentration erhält man daher überwiegend kurzkettige Polyfluor-alkohole. Die Verbindungen mit n = 1 bis 6 lassen sich durch fraktionierte Destillation, die mit n = 7 und 8 aus den Rückständen durch Extraktion abtrennen. Die nie-