

Standardabweichungen liegen bei 0,2 bis 0,5 %. Die Meßergebnisse stimmen innerhalb dieser Fehlergrenzen mit denjenigen anderer Verfahren (Cerimetrie, Manganometrie, Jodometrie, Photometrie) überein.

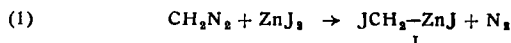
Eingegangen am 25. September 1959 [Z 834]

¹⁾ H. Hartkamp, Z. analyt. Chem., im Druck. — ²⁾ H. Hartkamp, diese Ztschr. 77, 553 [1959].

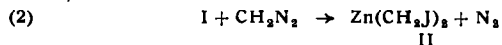
Diazomethan und Zinkjodid

Von Prof. Dr. G. WITTIG
und Dipl.-Chem. K. SCHWARZENBACH
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

H. E. Simmons und R. D. Smith synthetisierten Cyclopropan-Derivate aus Olefinen mit Hilfe des Jodmethyl-zinkjodides (I), das sie aus Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Paar in ätherischer Lösung herstellten¹⁾. Im Zusammenhang mit eigenen Untersuchungen über das Verhalten von Diazomethan gegenüber Lewis-Säuren (Triphenylbor) und -Basen (Triphenylphosphin)²⁾ fanden wir, daß Zinkjodid mit ätherischem Diazomethan die von G. Emschwiller³⁾ erstmals dargestellte Verbindung I bildet.



I liefert mit Jod Methylenjodid und bei Einwirkung auf Cyclohexen in der von Simmons und Smith¹⁾ beschriebenen Weise in 30-proz. Ausbeute Norcaran (Kp₇₆₀ 116 °C, n_D²⁵ 1,4542) neben unverändertem Cyclohexen, während die lichtkatalysierte Addition von Diazomethan an Olefine einen komplexen Verlauf nehmen kann⁴⁾.



Mit überschüssigem Diazomethan geht I in Bis-jodmethyl-zink (II) über (Gl. (2)), wie die Jod-Titration zu Zinkjodid und Methylenjodid zeigt. Die Zersetzung von Diazomethan in Anwesenheit von II sowie das Verhalten anderer Metallhalogenide werden von uns untersucht.

Eingegangen am 2. Oktober 1959 [Z 835]

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]. — ²⁾ G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1655 [1955]; G. Wittig u. W. Stiltz, unveröff. — ³⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 183, 665 [1926]. — ⁴⁾ W. v. E. Doering u. P. La Flamme, J. Amer. chem. Soc. 78, 5447 [1956]; vgl. auch R. Huisgen, diese Ztschr. 67, 456 [1955].

Versamlungsberichte

Symposium über nicht-silicatische Keramik

13. bis 15. Juli 1959 in Stoke-on-Trent

Das Symposium wurde von der British Ceramic Research Association veranstaltet. Etwa 150 Teilnehmer aus sieben Nationen waren anwesend.

Aus den Vorträgen:

F. J. P. CLARKE, Harwell: *Factors Influencing the Ductility of Ceramic Materials*.

Die Bewegung von Versetzungen in MgO-Kristallen wurde durch Ätzversuche verfolgt. Bestrahlung erhöht die Bruchfestigkeit in einem Kristall mit etwa 1000 ppm Verunreinigungen von ca. 18000 psi auf ca. 40000 psi bei einer Strahlen-Dosis von ca. 10¹⁸ n. v. t. Solche Kristalle sind sehr viel spröder, und an der Stelle des Bruches unter Zugbeanspruchung werden Gleitlinien beobachtet. Diese verlaufen in zwei zueinander rechtwinkligen Richtungen unter 45 ° zur Längsseite des Kristalls. An der Bruchstelle treffen stets zwei solcher Gleitlinien an der Kristallkante aufeinander; der Bruch verläuft dann in (100). Es wird angenommen, daß bei oder nahe einem Kreuzungspunkt Versetzungen entstehen, aber der Mechanismus der Bruchbildung ist nicht bekannt. Werden die Kristallkanten chemisch abgeätzt (Orthophosphorsäure), dann entstehen die Sprünge abseits der Kante an der Linie, die durch die sich kreuzenden rechtwinkligen Systeme der Gleitlinien gebildet wird, und liegen in (110). Solche Sprünge sind in bestrahlten Kristallen instabil und gehen vor oder während des Bruches auf (100) über; es handelt sich wahrscheinlich um die Bildung von Sprüngen nach dem Stroh-Mechanismus.

Über Biegeproben unter Dreipunkt-Belastung an unbestrahlten Kristallen mit verschiedenem Gehalt an Verunreinigungen sowie über Spalten und Biegen in verschiedenen Medien (Äthylalkohol, Heptan, gesättigte Mg(OH)₂- und MgCl₂-Lösung) wurde berichtet. Im Bereich von 100–3000 ppm Gesamt-Verunreinigungen wird mit zunehmendem Fremdstoff-Gehalt die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit erhöht, die Größe der Verformung dagegen nicht beeinflusst. Die Oberflächenverhältnisse beeinflussen die Größe der Verformung, aber nicht die kritische Spannung und die Bruchfestigkeit. Setzt man durch Spalten erzeugte Oberflächen wäßrigen Medien aus, so führt das zu einer erhöhten Duktilität, doch handelt es sich wahrscheinlich nicht um einen einfachen Auflösungseffekt. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde kein Hinweis dafür gefunden, daß das Ausmaß der Duktilität mit der Zeit zwischen Spalten und Biegen verknüpft ist.

F. J. P. CLARKE, Harwell: *The Effect of Reactor Irradiation on Ceramic Materials*.

Es werden einige Ergebnisse des Strahlungseinflusses diskutiert. Reines ZrO₂ zeigt bei Bestrahlung keine Phasenumwandlung¹⁾. Dagegen geht Baddeleyit (9 % Fe, Si usw.) vollständig in die tetragonale Modifikation über. Andere Zirkonoxyd-Präparate, die aus verschiedenen Legierungen hergestellt worden waren, gingen in die kubische CaF₂-Struktur über. Diese Ergebnisse sprechen gegen

¹⁾ Adam u. Cox, Atom. Energ. Res. Manuscr. No. 415 [1959].

das „thermal spike model“, wonach die Phasenumwandlung durch die im Kristall durch Strahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung entsteht. Vielmehr zerstört die Strahlung die Gitterstruktur.

Wird BeO bei 250 °C mit einer Dosis von ca. 7·10²⁰ n. v. t. bestrahlt, so ändert sich die thermische Leitfähigkeit nicht mehr als um einige Prozent. Elastizitätsmodul und Dichte nehmen bei einem mit ca. 3×10²⁰ n. v. t. bei 80 °C bestrahlten Präparat BeO um 1 % ab.

N. L. PARR, G. F. MARTIN und E. R. W. MAY, Dorset: *Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride*.

Silicium-nitrid besitzt bei 1200 °C eine hohe Dauerstandfestigkeit und ist gleichzeitig widerstandsfähig gegen Oxydation und Temperaturwechsel.

Zur Herstellung einfacher Körper wird 98-proz. Silicium entweder in Stahlmatrizen mit 2 t/in² oder isostatisch mit 16 t/in² gepreßt. Als Schmiermittel dient Wasser. Nach Trocknen an der Luft werden die Preßkörper 16 h bei 1250 °C nitriert. Dabei bildet sich eine zelluläre Struktur aus, in der die Silicium-Teilchen durch Silicium-nitrid zusammengehalten werden, das wahrscheinlich zur Hauptsache aus Einkristall-Whiskern besteht. Die Temperatur wird dann weitere 16 h bei 1450 °C gehalten, wobei die jetzt geschmolzenen Silicium-Teilchen nitriert werden. Das Produkt ist dann fest, seine Porosität beträgt über 20 % und seine Härte ist 1000–1100 VPN.

Diese Körper widerstehen den meisten Säuren, Alkalien und Salzen, u. a. auch Natriumsulfat und Vanadinpentoxid. Die Zerkleinerbarkeit beträgt für ein Material der Dichte 2,5 10 t/in² bei Raumtemperatur und erhöht sich auf 13 t/in² bei 1200 °C. Die Unempfindlichkeit gegen Temperaturwechsel ist bei 20 % Porosität am besten und nähert sich der von Metallen. Die Dauerstandfestigkeit ist bei einer Dichte von 2,2 noch unbefriedigend, kann aber durch höhere Dichten und Zufügen von 5 % Silicium-carbid erheblich verbessert werden. Im Biegeversuch zeigte die beste Probe bei 1200 °C und einer Biegespannung von 1,5 t/in² nach 1000 h eine Verformung von 10⁻⁴ und nach weiteren 1000 h von 1,5·10⁻⁴.

A. RABENAU und P. ECKERLIN, Aachen: *Compounds in the System Be₃N₂-Si₃N₄*.

Der zu den Versuchen verwendete Ofen besteht aus einem mit Schliffen versehenen Quarzrohr, das in der Heizzone einen mit Kühlwasser durchflossenen Mantel bildet. Bei induktiver Heizung dient ein Rohr aus ZrC als Heizrohr, das mit BN-Pulver gegen die Quarzwand isoliert ist. Tiegel und Rohrhalterung bestehen aus BN-Keramik. Der Ofen gestattet das Arbeiten in nichtoxydierender Atmosphäre oder im Vakuum.

Oberhalb 1500 °C geht das bekannte kubische Be₃N₂ in eine hexagonale Modifikation über. Die Daten dieser Form sind: a = 2,842 Å, c = 9,693 Å und c/a = 3,41. Diese Modifikation löst