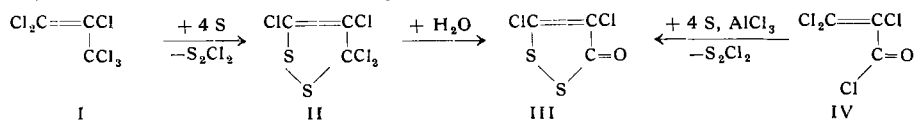


1.2-Dithia-cyclopentene

Von Dr. F. BOBERG

Institut für Erdölforschung, der T. H. Hannover

Hexachlor-propen (I) reagiert mit Schwefel oberhalb 160 °C zu Tetrachlor-1.2-dithia-cyclopenten (II) Ausb. 65 % (Zers.-P.: 235 °C) und Dischwefel-dichlorid; bei Gegenwart von Friedel-



Crafts-Katalysatoren ist die Reaktion auch bei tieferen Temperaturen möglich.

Die CCl_2 -Gruppe von (II) wird leicht durch Verbindungen mit aktivem Wasserstoff angegriffen. Mit Wasser entsteht in hoher Ausbeute 3.4-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenon-(5) (III) (Fp

61 °C). III ist auch aus Trichlor-acrylsäure-chlorid (IV) mit Schwefel und AlCl_3 zugänglich. Ein Chlor des 3.4-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenon-(5) (III) ist besonders ausgezeichnet. So bilden sich mit Aminen unter HCl -Abspaltung gut kristallisierende Chlor-amino-1.2-dithia-cyclopentenone-(5). Bisher wurden folgende Amine umgesetzt: Anilin¹⁾ (Fp des Produktes: 164 °C), N-Methyl-anilin (72 °C), N-Äthyl-anilin (79 °C), o-, m-, p-Toluidin (127 °C; 152 °C; 175 °C), o- und p-Anisidin (120 °C; 191 °C), o-Phenetidin (106 °C), Diäthylamin (65 °C), Piperidin (82 °C), Morpholin (128 °C).

Mit Grignard-Reagentien vermag III mit seinem Chlor, seiner CO-Gruppe oder unter Aufspaltung des Ringsystems zu reagieren.

Eingegangen am 21. Juli 1960 [Z 945]

¹⁾ J. Reese (Chemische Werke Albert), Privatmitteilung vom 31. Oktober 1958.

Versammlungsberichte

59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie

Bonn, 26. bis 29. Mai 1960

Aus den Vorträgen:

HERBERT BECKER, Frankfurt/M. Radiochemische Untersuchungen über das Aufziehen von Phosphat-Schichten auf Eisenblech-Oberflächen aus Lösungen von Phosphaten verschiedenen Kondensationsgrades.

Die von Alkaliphosphaten verschiedenen Kondensationsgrades (Mono-, Di-, Triphosphat, Trimetaphosphat, Graham-Salz) bei pH 5,2 auf Eisenblech-Oberflächen erzeugten Schichten wurden mit Hilfe von ^{32}P radiometrisch bestimmt. Nur aus Mono- und insbesondere aus Diphosphat-Lösungen wachsen nennenswerte Schichten auf, deren Dicke von der Verweilzeit der Bleche in der Badlösung und von der Badtemperatur abhängig ist. Bei gleichbleibenden Badtemperaturen streben die Schichtdicken, einem Adsorptionsgesetz folgend, nach Tauchzeiten von 10 bis 20 min einem Sättigungswert zu, während bei konstanten Tauchzeiten ein starker Anstieg der Schichtbildung oberhalb 50 °C zu beobachten ist. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden mit 1- bis 2-proz. Phosphat-Lösungen bei Tauchzeiten von 3 bis 5 min und Badtemperaturen von 50 bis 60 °C ein Diphosphat-Schichtgewicht von $35 \mu\text{g P}_2\text{O}_7^{4-}/\text{cm}^2$ und ein Monophosphat-Schichtgewicht von nur $5 \mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{cm}^2$ ermittelt. Beide Phosphate unterscheiden sich auch darin, daß nur die Diphosphat-Schichten deutlich von der Bad-Konzentration abhängig sind.

J. CZEKALLA, Würzburg: Elektrische Fluoreszenzpolarisation: Die Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus dem Polarisationsgrad der Fluoreszenz in starken elektrischen Feldern.

Ein zur elektrischen Doppelbrechung und zum elektrischen Dichroismus analoger elektro-optischer Effekt, die „elektrische Fluoreszenzpolarisation“, ist die Änderung des Fluoreszenzpolarisationsgrades einer fluoreszierenden Lösung in einem starken elektrischen Feld. Die Theorie liefert folgende Beziehung:

$$(1) \quad p_{\text{G}} - p_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \cdot \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \cdot \mathcal{E}^2$$

(p_{G} = Polarisationsgrad im Feld, p_0 = Polarisationsgrad ohne Feld, α = Winkel zwischen Dipolmoment und Übergangsmoment, μ = Dipolmoment, \mathcal{E} = äußere Feldstärke, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur, ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels).

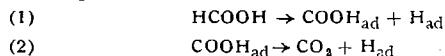
Da die Fluoreszenz von den angeregten Molekülen ausgeht, ist für μ das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand einzusetzen, wenn die dielektrische Relaxationszeit der angeregten Moleküle klein gegen ihre mittlere Lebensdauer ist, so daß sich das statistische Gleichgewicht im angeregten Zustand einstellen kann. Diese Voraussetzung wurde für p-Dimethylamino-p'-nitro-stilben und analoge Verbindungen durch Messung der Rotationsdepolarisation bestätigt. Aus Dichroismus-Messungen wurde gefunden, daß $\alpha = 0$ ist, so daß sich aus Gl. (1) das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand, μ_a , berechnen ließ. Bei Feldstärken bis 150 kV/cm ließen sich noch Polarisationsgrad-Änderungen von 10^3 mit genügender Genauigkeit messen, so daß μ_a -Werte ≥ 6 D meßbar sind.

L. v. ERICHSEN und W. BORGER, Bonn: Austausch von S-35 zwischen SO_2 und H_2^*SO_4 in homogener Gasphase.

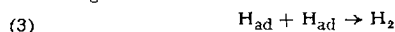
Es wurde eine geschlossene Apparatur verwendet, die durch ein extrem dünnes Quarz-Fenster Aktivitätsmessungen ohne Änderungen des Austauschsystems gestattet. Die Austauschgeschwindigkeit steigt bis zu einem Maximum bei etwa 280 °C, sinkt bis auf minimale Geschwindigkeiten bei 340 °C und nimmt mit weiter steigender Temperatur wieder zu. Der Auswertung der Meßdaten wird der McKaysche Ansatz für Austauschreaktionen zugrunde gelegt, der unabhängig von der Art des Systems einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Aus den beiden ansteigenden Teilen der Kurve $1/T$ gegen R werden fast gleiche Aktivierungsenergien von 18 kcal/Mol erhalten. Die zwischen 280 und 340 °C abnehmende Austauschgeschwindigkeit ist durch die hier einsetzende Dissoziation der Schwefelsäure verursacht. Dadurch ändern sich das Austauschsystem und der Mechanismus insofern prinzipiell, als der schon bei niedriger Temperatur relativ rasch ablaufende Austausch zwischen H_2^*SO_4 und SO_2 durch einen solchen zwischen $^*\text{SO}_3$ (+ H_2O) und SO_2 ersetzt wird, der erst oberhalb 400 °C ohne Katalysator Halbwertszeiten unter 50 h erreicht.

H. GERISCHER, Stuttgart: Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure durch Platin in wäßriger Lösung.

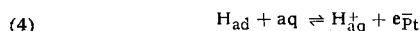
Ameisensäure zerfällt in wäßriger, saurer Lösung an Pt-Bleichen zwischen 20 und 60 °C sehr langsam, weil adsorbierte Wasserstoff-Atome die Oberfläche blockieren. Sie entstehen in folgender Reaktionsfolge:



Die Rekombinationsreaktion (3) ist im stationären Zustand geschwindigkeitsbestimmend.



Das hemmende Zwischenprodukt H_{ad} läßt sich über die schnelle elektrochemische Reaktion



durch anodische Polarisierung entfernen, wobei Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend wird. Der anodische Strom kann zu einer sehr bequemen und empfindlichen Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ausgenutzt werden.

U. BONNE, TH. GREWER und H. Gg. WAGNER, Göttingen: Die Reaktionszone von Flammen.

Es wurden Meßmethoden entwickelt, die es erlauben, in der Reaktionszone einer Flamme den Verlauf der Temperatur und der Konzentrationen verschiedener Stoffe zu messen. Radikale können spektroskopisch, stabile Produkte durch Probenahme bestimmt werden. Innerhalb der Reaktionszone von Wasserstoff-Sauerstoff- und von Methan-Sauerstoff-Flammen, die als flache Flammen bei Unterdruck (etwa $1/100$ atm) brannten, wurde der Verlauf der Temperatur, der OH-Konzentration und der Lichtemission gemessen. Mit Hilfe von abgeschätzten Transportkoeffizienten ließen sich die

Bildungsgeschwindigkeit der OH-Radikale und die Geschwindigkeit der Energieproduktion berechnen. Die aus dem OH-Absorptionsspektrum bestimmten Rotationstemperaturen stimmen mit den gemessenen (Thermoelement) Temperaturen überein. Die aus dem OH-Emissionsspektrum bestimmte „Rotationstemperatur“ ist davon verschieden. Bei den Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen erreicht die Geschwindigkeit der Energieproduktion ihr Maximum vor dem Maximum der OH-Bildungsgeschwindigkeit. Die OH-Emission ist nicht der OH-Konzentration proportional; das Maximum der OH-Emission liegt vor dem Maximum der OH-Konzentration.

P. HARTECK, P. RENZEPIS und S. DONDES, Troy (USA): *Spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von Polonium- α -Teilchen*.

Unter Verwendung von Po- α -Quellen wurde das gasförmige System N_2 - O_2 spektroskopisch untersucht. Sowohl die Lichtemission der einzelnen reinen Gase als auch die Anregung und Dissoziation von N_2 und O_2 durch angeregte Edelgas-Atome wurden studiert. An Edelgasen wurden He, Ne, Ar, Kr und Xe zugesetzt. Aus dem Emissionsspektrum konnten die Anregungszustände der Gase, aus dem Ionenstrom die absorbierte Energie an α -Strahlung bestimmt werden. Die Intensität der Lichtemission wurde mit einem Photomultiplier gemessen. Das bei den Vorgängen gleichzeitig gebildete Ozon sowie die Oxide des Stickstoffs wurden bestimmt. Durch Anlegen einer äußeren Spannung an das mit Po- α -Strahlen beschossene Gas wurde bei einer Feldstärke von 5000 bis 10000 V/cm die Wirkung der ionisierenden Strahlung um Zehnerpotenzen verstärkt.

P. HARTECK, G. MANELLA und R. REEVES, Troy (USA): *Über die Bildung von angeregtem NO und N_2 durch Wandkatalyse*.

Leitet man über reine Co- oder Ni-Bleche Argon (Druck ~ 1 Torr), in dem neben undissoziiertem N_2 und O_2 einige % N- und O-Atome enthalten sind, so zeigt sich reproduzierbar eine helle Leuchterscheinung, deren Ursache die oberflächenkatalysierte Bildung von angeregten N_2 - und NO-Molekülen ist. Mit dem Verhältnis der Konzentrationen der N- und O-Atome variiert die Farbe der Leuchterscheinung. Bei überschüssigen N-Atomen läßt sich eine rötlich-blaue Mischfarbe beobachten. Während an Co-Oberflächen N-Atome allein eine rote, allerdings geschwächte Lichtemission zeigen, konnte an Ni-Oberflächen mit N- oder O-Atomen allein keine Emission festgestellt werden. Die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle wurde zu etwa 10^{-4} sec bestimmt. Die Anregungszustände des $N_2(B^3\Pi_g)$ und des $NO(B^2\Pi)$ liegen energetisch unter ihrer Dissoziationsenergie. Leitet man aber N-Atome über reines Cu, so wird eine Emission der 2. positiven Gruppe des N_2 beobachtet, deren Ausgangsniveau von 11,2 eV um etwa 1,4 eV über der Dissoziationsenergie des N_2 liegt. Im Unterschied zu den Ni- und Co-Oberflächen war die Cu-Oberfläche nach dem Vorgang merklich angegriffen.

R. HAUL, H. MOESTA und D. JUST, Bonn: *Oberflächen-transport adsorbierter Moleküle an Zinkoxyd* (vorgetr. von H. Moesta).

An Preßlingen aus Zinkoxyd-Kristallen (durch Oxydation des Metall-Dampfes hergestellt) wurde der Anteil der Oberflächen-diffusion aus dem gemessenen Stofftransport durch Abzug der im Porenraum erfolgenden Knudsen-Strömung ermittelt, die sich aus Messungen mit Helium ergab. Drei Methoden wurden angewendet: (a) Druckausgleich zwischen zwei Gasvolumina bei Durchströmung des Preßlings; durch Verwendung eines empfindlichen Membran-Kondensator-Manometers konnten die erforderlichen Druckdifferenzen und damit Änderungen der Oberflächenbedeckung möglichst klein gehalten werden. (b) Geschwindigkeit der Adsorption aus einem konstanten Gasvolumen, wobei der zeitliche Verlauf der Druckänderung während der Aufnahme einer Adsorptionisotherme gemessen wurde. (c) Geschwindigkeit des Austausches von markierten, z. B. deuterierten, Molekülen zwischen gasförmigem und adsorbiertem Äthylen. Die so ermittelten „effektiven“ Diffusionskoeffizienten stimmen überein, wenn berücksichtigt wird, daß bei (a) und (b) die Diffusion unter dem Einfluß eines chemischen Potentials erfolgt, dagegen bei (c) die Selbstdiffusion gemessen wird.

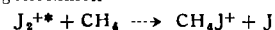
Die Oberflächendiffusionskoeffizienten steigen in der Nähe der Monoschicht sehr steil an (z. B. bei 172 °K von $5 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec bei einem Bedeckungsgrad $\theta = 1/2$ auf $170 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec bei $\theta = 1,4$) und durchlaufen dann ein Maximum. Der Befund, daß die Diffusionskoeffizienten mit wachsender Oberflächenbedeckung trotz der gleichzeitigen Zunahme der Aktivierungsenergie ansteigen, wurde im Zusammenhang mit Adsorptionisothermen diskutiert, die sich aus der Analyse der Isothermen ergeben.

K. HEINE und W. HERR, Köln: *Die Ausheilung von Strahlungsdefekten in neutronenbestrahlten Hexahalogen-Komplexen des Iridiums und Osmiums*.

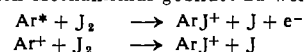
Bei Zufuhr thermischer Energie können die durch (n, γ)-Prozeß in Kristallen von K_2IrCl_6 und $(NH_4)_2IrCl_6$ gebildeten ^{192}Ir -Kernrückstoßfragmente die Ausgangsverbindung zurückbilden. Quantitative Untersuchungen mit Hilfe der Papierelektrophorese zeigten, daß bei 143, 180 und 210 °C der gleiche Grenzwert des Ausheilungsvermögens erreicht wird. Zu einem ähnlichen Ergebnis führen auch mehrstufige Ausheilungsversuche bei den gleichen Temperaturen. In K_2IrCl_6 und K_2OsCl_6 beobachtet man eine ähnliche Verteilung der ^{192}Ir und ^{192}Os -Kernrückstoßfragmente, obwohl diese in einer Kationenreihe, wie den Alkali-Salzen des Hexachloroiridats, sehr unterschiedlich ist. Die quantitative Verteilung der ^{192}Ir -Rückstoßprodukte ist abhängig von der Vorbehandlung der Kristalle, die Anzahl der Fragmente bleibt jedoch erhalten. Diese Befunde bestätigen den Einfluß von Gitterdefekten auf die Stabilisierungsreaktionen der Rückstoß-Atome.

A. HENGLEIN, Berlin und **G. A. MUCCINI**, Pittsburgh (USA): *Neue Ion-Molekül-Reaktionen und ihre Bedeutung für die Strahlenchemie*.

Bei massenspektroskopischen Untersuchungen von Gasmischungen des Radikalfängers Jod mit Methan, Wasser, Argon und Krypton wurden Ionen vom Typus CH_nJ^+ ($n = 0$ bis 4, bei Jod-Methan-Mischungen), CH_4OJ^+ und H_2OJ^+ (bei Jod-Methan-Wasser-Mischungen) sowie ArJ^+ bzw. KrJ^+ (bei Jod-Edelgas-Mischungen) beobachtet. Als Vorstufe des CH_4J^+ -Ions wird ein angeregtes Jod-Ion angenommen:



Diese Reaktion ist endotherm, wenn sie durch ein Jod-Ion ohne Anregungsenergie eingeleitet wird. J_2^{+*} ist ebenfalls Vorstufe der Ionen CH_4OJ^+ und H_2OJ^+ . Die Ionen ArJ^+ und KrJ^+ scheinen nach dem folgenden Mechanismus gebildet zu werden:



Die beobachteten Reaktionen positiver Ionen mit Jod haben Wirkungsquerschnitte von ca. 50 Å². Jod erscheint deshalb als ein sehr effektiver Fänger, nicht nur für freie Radikale, sondern auch für positive Ionen. Dies ist bei strahlenchemischen Versuchen zu beachten, bei denen Jod als Radikalfänger verwendet wird.

W. HOFFMEISTER, J. LANGHOFF und W. HERR, Mainz und **B. HIRT und J. GEISS**, Bern: *Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Re-Os-Methode zur Datierung von Eisenmeteoriten*.

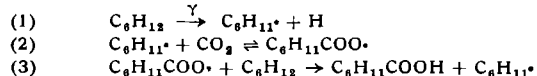
Konventionelle Methoden zur Altersbestimmung geologischer Materials wie die K/Ar-, U/He/Pb-Methode usw. versagen bei der Datierung von Eisenmeteoriten, vor allem, weil u. a. auch die Gase He und Ar über Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung entstehen. Daher wurde in 10 Eisenmeteoriten durch Neutronenaktivierungsanalyse der Rhenium-Gehalt zwischen 0,01 und 0,4 ppm bestimmt. Re besitzt das natürliche β^- -aktive Isotop ^{187}Re , dessen Halbwertszeit in der Größenordnung von $6 \cdot 10^{10}$ a liegt. Als Tochter bildet sich das stabile ^{187}Os . Die Isotopenhäufigkeit des ^{187}Os in meteoritischem Material wurde gegenüber irdischen Proben erhöht gefunden. Aus einer Os-Bestimmung durch Neutronenaktivierung und der massenspektrometrischen Messung der ^{187}Os -Häufigkeit wurde versucht, die Ur- oder „prä-mordiale“ Häufigkeit des ^{187}Os zu bestimmen. Diese läßt sich unter den üblichen Voraussetzungen für geologische Datierungen angeben. Die Extrapolation ergab für das $^{187}Os/^{186}Os$ -Verhältnis den Wert 0,882. Bemerkenswerterweise wurde dieser Wert annähernd auch in einer irdischen Os-Probe, einem Osmiridium-Mineral von Witwatersrand (Süd-Afrika), gemessen.

Da in einigen Eisenmeteoriten zum Teil beachtlich höhere $^{187}Os/^{186}Os$ -Verhältnisse gefunden wurden (1,41 am Tocopilla), war es naheliegend, die experimentell gefundenen Daten zur Abschätzung der sog. Re/Os-Minimumalters heranzuziehen. Danach würde im Durchschnitt den Eisenmeteoriten ein Alter von etwa $4,5 \cdot 10^{10}$ a zukommen. In einem besonderen Fall wurden $5,7 \cdot 10^{10}$ a als Minimumalter gefunden.

D. HUMMEL und H. BARZYNSKI, Köln: *Reaktionen des Cyclohexans und anderer Kohlenwasserstoffe mit CO_2 unter dem Einfluß von ^{60}Co - γ -Strahlung*.

Flüssige Kohlenwasserstoffe und gasförmiges CO_2 wurden bei ~ 20 °C mit γ -Strahlen einer etwa 70 C starken ^{60}Co -Quelle bestrahlt. Mit Cyclohexan bildeten sich folgende Substanzen (G-Werte in Klammern): Cyclohexanearbonsäure (0,15), nichtidentifizierte Mono- und Dicarbonsäuren (0,2), Cyclohexanon und Cyclohexanol (ca. 0,05), Dicyclohexyl und schwerflüchtige Ke-

tone (ca. 0,9), braunes, harzartiges Gemisch höherer Kohlenwasserstoffe neben wenig höheren Carbonyl-Verbindungen (4 bis 6). Als Mechanismus für die Bildung der Cyclohexancarbonsäure wird angenommen:



Wegen der anderen Reaktionsmöglichkeiten des Cyclohexyl-Radikals bildet sich aus (2) und (3) keine längere Kette. Cyclohexanon und Cyclohexanol entstehen entweder durch Reaktion des Cyclohexans mit dem bei der Radiolyse des CO_2 entstehenden Sauerstoff (0,03) oder bei strahlenchemischen Folgereaktionen. Mit zunehmendem CO_2 -Druck steigt die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten um etwa 50 % bis zu einem Grenzwert (30 atm.), die Ausbeute an Dicyclohexyl und anderen höheren Kohlenwasserstoffen ist unabhängig vom CO_2 -Druck. Gesamt-G-Wert bei der Carboxylierung anderer Kohlenwasserstoffe: n-Hexan (2,12), n-Heptan (2,16), Isooctan (2,24), Benzol (0,33), Toluol (0,37).

R. LESSER, Hanau: *Nachweis von gaschromatographisch getrennten, sehr kleinen Mengen anorganischer Gase mit einem Ionisationsdetektor.*

Zum Nachweis gaschromatographisch getrennter Gase dient als Detektor u. a. der kürzlich entwickelte Ionisationsdetektor. Mit diesem läßt sich bei Verwendung von Argon als Trägergas durch die ionisierende Eigenschaft angeregter Argon-Atome eine sehr hohe Empfindlichkeit beim Nachweis organischer Moleküle erreichen. Wegen der relativ hohen Ionisationsenergien anorganischer Gase wie H_2 , O_2 , N_2 , CO usw. war es nicht möglich, diese hohe Empfindlichkeit auch zum Nachweis der genannten Gase zu benutzen. Wenn jedoch dem Detektor zusätzlich sehr kleine konstante Mengen gasförmiger organischer Bestandteile zugeführt werden, so lassen sich auch anorganische Gase bis zu Mengen von etwa 10^{-5} ml noch einwandfrei nachweisen. Als organischer Zusatz wird z. B. 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol verwendet, das in ein Röhrchen eingeschmolzen und zwischen der chromatographischen Säule und dem Detektor eingeführt wird. Entsprechend dem Dampfdruck der organischen Verbindungen nimmt das Argon bei konstanter Temperatur gleichbleibende Mengen der Verbindung mit, die unter Mitwirkung der angeregten Argon-Atome den beschriebenen Effekt verursachen. Die einzelnen Vorgänge konnten theoretisch noch nicht eindeutig geklärt werden.

K. H. LIESER, Darmstadt: *Radiochemische Untersuchung von Fällungsreaktionen.*

Die Fällung von SrSO_4 (markiert mit trägerfreiem ^{90}Sr + ^{90}Y) verläuft mit der gleichen Halbwertszeit wie der heterogene Isotopenaustausch im System $^{90}\text{Sr}^{2+}$ (gelöst)/ SrSO_4 (fest). Demnach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oberflächenreaktion in beiden Fällen der gleiche. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich die Aktivierungsenergie für diese Oberflächenreaktion zu etwa 19 kcal/Mol. Wahrscheinlich wird diese Aktivierungsenergie zur Abstreifung der Hydrathülle der Ionen benötigt.

Während der Fällung von BaSO_4 wurde der heterogene Isotopenaustausch im System $^{140}\text{Ba}^{2+}$ (gelöst)/ BaSO_4 (fest) in der Weise gemessen, daß kleine Mengen von trägerfreiem ^{140}Ba + ^{140}La (im radiochemischen Gleichgewicht) in bestimmten Abständen nach Beginn der Fällung zugesetzt wurden; der Aktivitätsabfall in der Lösung wurde als Funktion der Zeit verfolgt. Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung ist ein Maß für die Oberfläche der im Wachstum begriffenen Bariumsulfat-Kristalle bzw. für den Umfang der Reifung. Bei der Fällung aus 0,01 m Lösungen steigt die Gesamtoberfläche der Kristalle steil an, fällt dann infolge der Ostwaldschen Reifung langsam ab und bleibt nach etwa 10 min praktisch konstant. Die mittlere Kristallgröße steigt im gleichen Zeitraum langsam auf einen Endwert. Bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen tritt der Bodenkörper als neue Phase erst nach etwa 1 min auf. Die Ostwaldsche Reifung ist nach etwa 20 min weitgehend beendet. Die mittlere Kristallgröße ist zunächst verschwindend klein und steigt erst nach 1 min an.

R. LINDNER, H. J. MATZKE und FRANZ SCHMITZ, Göteborg: *Spaltprodukt-Diffusion und Selbstdiffusion in Hochtemperatur-Kernbrennstoffen.*

Die Diffusion der Spaltgase ^{133}Xe und ^{85}Kr wurde in reaktorreinen (<0,1 ppm B und <100 ppm Na und Ca) Uranoxyden verschiedenen Sauerstoff-Gehalts und in Uranmonocarbide UC mit 4,8 Gew.-% C untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten Einkristalle von 10^{-5} bis 10^{-4} cm Korngröße, die durch Erhitzen in Argon- bzw. H_2 -Atmosphäre (1000 °C, 24 h) rekristallisiert worden waren. Diese wurden im Stockholmer Reaktor R 1 mit einer Dosis

von etwa 10^{17} n/cm² in argon-gefüllten Quarz-Ampullen bestrahlt. In einer Zirkulationsapparatur (Argon bzw. H_2 von 10 bis 20 Torr Überdruck) wurde durch schnelles Erhitzen auf eine jeweils bestimmte Temperatur die Aktivität des entweichenden Spaltgases in Abhängigkeit von der Zeit mit einem Zählrohr gemessen. Aus der graphischen Darstellung (Aktivität gegen \sqrt{t}) wurden die Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die Diffusionskoeffizienten für ^{133}Xe und ^{85}Kr nehmen mit steigendem Sauerstoff-Gehalt innerhalb der UO_{2-x} -Phase ($\text{UO}_{2,0}$ bis $\text{UO}_{2,14}$) linear zu, während die Aktivierungsenergien konstant etwa 50 kcal/Mol betragen. Die Diffusionskoeffizienten für ^{133}Xe sind im Bereich 800 bis 1600 °C durchweg etwas kleiner als für ^{85}Kr . In U_3O_8 erfolgt die Diffusion rascher mit einer Aktivierungsenergie von nur 19,7 kcal/mol. Auch in UC liegen die Diffusionswerte über denen in UO_2 geringen Sauerstoff-Überschusses. Beim UC ist jedoch auch bei größeren Kristallen für das Diffusionsverhalten die äußere Korngröße maßgeblich, so daß das Carbide dem Oxyd, bei dem auch scheinbar dichtes Material aus Mikrokristalliten zusammengesetzt ist, in bezug auf gehemmte Spaltgas-Abgabe überlegen sein kann.

W. KUTZELNIGG und R. MECKE, Freiburg i. Brsg.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an organischen Kationen.*

Bei den Salzen organischer Basen, insbesondere den Hydrochloriden, liegen im allgemeinen sehr starke Wasserstoff-Brücken zwischen Kation und Anion vor, die im IR-Spektrum Anlaß zu sehr breiten und stark strukturierten Absorptionen geben. Von Salzen mit komplexen Anionen, z. B. SbCl_6^- oder PtCl_6^{2-} , erhält man dagegen nahezu die Spektren der ungestörten Kationen. In derartigen Salzen lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Ammonium- sowie Immonium- und Oxonium-Salze eindeutig unterscheiden. Außer den Wasserstoff-Brücken zum Anion sind auch solche zum Kristallwasser sowie zu einem weiteren Molekül Base (in den sog. anomalen Salzen) möglich. Ihr Einfluß auf das IR-Spektrum wurde an Salzen des Harnstoff-Kations, das ein Oxonium-Ion ist, demonstriert.

HANS MEIER und A. HAUS, Bamberg: *Zum Problem organischer Photodioden (vorgetr. von H. Meier).*

Die Einteilung der photoelektrisch aktiven organischen Farbstoffe in p- und n-Leiter, deren Stromübertragung (wie Messungen der Gasabhängigkeit von Photo- und Dunkelstrom, Thermokraft, Kristallphotoeffekt u. a. beweisen) in der Hauptsache durch Defektelektronen oder Elektronen erfolgt, führte zur Prüfung des organischen pn-Übergangs. In Übereinstimmung zur anorganischen pn-Struktur besitzt ein aus einem p- und n-leitenden Farbstoff zusammengesetztes System (z. B. Meroecyanine/Triphenylmethan-Farbstoffe) die Eigenschaft einer Photodiode, die bei Belichtung mit sichtbarer Strahlung einen Kurzschlußstrom I_0 und eine Leerlaufspannung E_∞ ohne äußere Hilfsspannung ergibt. Charakteristische Merkmale dieser Photoelemente sind: Reversibilität von I_0 und E_∞ ; weitgehend trägheitsloses Einsetzen und Abklingen (unter 10^{-2} sec); Konstanz der Photoaktivität bei langer Belichtung (>15 min); Größenordnung des Photostroms bis maximal 10^{-7} A bei einer Quantenausbeute von etwa 10^{-2} ; maximale Photoaktivität bei vermindertem Druck (Grenze: $5 \cdot 10^{-6}$ Torr); Proportionalität zur Lichtintensität; Vergrößerung oder Verkleinerung von I_0 durch eine verschieden gepolte Hilfsspannung; Unabhängigkeit des Effekts vom Elektrodenmaterial (Ag, Au, Rh); Stromrichtung im Zellinneren vom p- zum n-leitenden Farbstoff. Die Erklärung des Effekts gelingt mit dem für den festen organischen Farbstoff entwickelten elektronischen Leitungsmodell: An der Berührungszone der durch den Leitungscharakter voneinander abweichenden Farbstoffe entsteht eine Raumladung und ein inneres elektrisches Feld durch Ausgleich der Fermi-Niveaus, das bei der Strahlungsabsorption innerhalb der Farbstoff-Grenzschicht erzeugten Elektronen-Defektelektronen-Paare trennt und in den äußeren Kreis übertreten läßt. Die Theorie erklärt nicht nur die allgemeinen Eigenschaften dieser Photoelemente, sondern erlaubt auch die Ableitung und Vorhersage der Stromrichtung aus dem p- und n-Charakter der Farbstoffe.

HORST MÜLLER, Freiburg/Brsg.: *Wärme- und Strahlenausheilung von reaktorbestrahltem Calciumbromat.*

82 % der durch Reaktorbestrahlung von CaBrO_3 gebildeten ^{82}Br -Aktivität läßt sich nach Zusatz von Br als Träger durch Extraktion mit CHCl_3 von der Ausgangsverbindung abtrennen. Der Rest von 18 % verbleibt als Retention beim CaBrO_3 . Durch Zufuhr thermischer Energie oder ionisierender Strahlung läßt sich die Retention stark erhöhen. Eine Behandlung der CaBrO_3 -Kristalle mit 1,8-MeV-Elektronen vor der Neutronenbestrahlung erniedrigt die Anfangsretention, jedoch sind Dosen über 10 Megarad kaum noch von Einfluß. Dieser Befund legt die Abhängigkeit der Retentionsänderungen von Gitterfehlstellen nahe. Die vorbestrahlten

CaBrO₃-Kristalle weisen bei gleicher Temperatur einen höheren Grenzwert des thermischen Ausheilungsvermögens auf als die unbehandelten. Ein bei einer bestimmten Temperatur ausgeheilte Kristall wird durch eine Elektronenbestrahlung, die selbst nur eine geringe Retentionsänderung bewirkt, zu erneuter thermischer Ausheilung angeregt. Einen erheblichen Einfluß auf die Retention hat die Entwässerung des CaBrO₃·H₂O.

F. PLÖGER und H. ZIEHL, Wolfgang b. Hanau: Die Uran-Extraktion bei der Herstellung von Kernbrennstoffen.

Uran wird aus Konzentrat-Lösungen mit Tri-n-butylphosphat (TBP) in Kolonnen mit in der Senkrechten bewegten Einbauten extrahiert, die im Gegensatz zu sonst bekannten Extraktionsapparaturen wie „mixer-settler“, „pumper-decanter“, Pulskolonnen für alle drei Extraktionsschritte (Extraktion, Waschung und Reextraktion) verwendet werden können. Die Einbauten müssen nach Form und Abstand auf die Faktoren abgestimmt werden, die den Stoffaustausch und mögliche Emulsionsbildungen in den Kolonnen bestimmen. U. a. haben sich sternförmige Einsätze aus Polyäthylen bewährt. Experimentell läßt sich eine optimale Frequenz der Auf- und Abbewegung der Einbauten ermitteln. Bei dieser Frequenz erreicht man das Maximum der Uran-Konzentration in der organischen Phase, die für die Abreicherung von Verunreinigungen besonders wichtig ist, gleichzeitig erreicht man ein Minimum der Uran-Konzentration in den ausextrahierten Lösungen. Verglichen mit Angaben anderer Forscher über Pulskolonnen ist bei gleicher Länge die Anzahl der theoretischen Austauschstufen in Kolonnen mit bewegten Einbauten größer.

A. RASSOUL und J. LANGHOFF, Mainz und W. HERR, Köln: Neutroneninduzierte Kernreaktionen zum Nachweis von geochemisch bedeutsamen Spurenelementen in Mineralien (vorgetr. von J. Langhoff).

Verlässliche Altersbestimmungen kleiner Substanzproben nach der K/Ar-Methode waren bisher lediglich mit Hilfe des Massenspektrometers möglich. Neuerdings erwies sich die Neutronenaktivierungstechnik als geeignet, Mikromengen von radiogenem ⁴⁰Ar (10⁻⁸ g/g) über die Kernreaktion ⁴⁰Ar (n, γ) ⁴¹Ar sicher zu erfassen. Das Argon wird quantitativ aus den Mineralproben extrahiert, gereinigt, und in Quarzampullen 8 bis 10 h bei einem Fluß von 10¹² therm. Neutronen/sec·cm² bestrahlt. Spurenverunreinigungen durch „normales“ Luft-Argon lassen sich durch die ³⁶Ar (n, γ) ³⁷Ar-Reaktion bestimmen, so daß eine Korrektur möglich wird. Das Verfahren wurde sowohl an trägerfreiem ³⁷Ar überprüft als auch durch Kontrollbestimmungen an Rb-haltigen Proben.

Die Kernreaktion ⁴⁰Ca (n, α) ³⁷Ar ermöglicht, das Studium des Diffusionsverhaltens von ³⁷Ar sowie eine elegante Ca-Bestimmung.

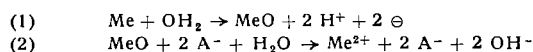
GÜNTHER SCHMIDT und W. HERR, Köln: Über die beim ⁸⁰Br-Kernisomeren-Übergang stattfindenden chemischen Folgereaktionen in anorganischen Komplexen.

Beim Kernisomeren-Übergang ^{80m}Br (4,4 h) → ^{80g}Br (18 min) erhält das Tochteratom nach Aussendung von Konversions- und Auger-Elektronen eine durchschnittliche Ladung von +10, deren Folge eine chemische Differenzierung des Tochteratoms sein kann. Es wurden die mit ^{80m}Br markierten Hexabromo-Komplexe der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt untersucht. Nach Ausfällen der sauer gelösten Komplexe mit Cs⁺-Ionen ließen sich im Filtrat je nach Komplexsalz bis zu 90 % der ^{80g}Br-Aktivität nachweisen. Im Kristall wurde keine merkliche ^{80g}Br-Trennung beobachtet. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, mußte der normale Br-Isotopenaustausch klein gehalten werden. Die Hexabromo-Komplexe des Re, Os und Ir tauschen bei Zimmertemperatur mit freien Br⁻-Ionen nur sehr langsam aus, die Aktivierungsenergie wurde beim Re- und Os-Komplex zu 29,4 kcal/Mol bestimmt. K₂PtBr₆ tauscht dagegen auch bei Zimmertemperatur rasch mit freien Br⁻-Ionen aus. Dieser Austausch läßt sich durch Zusätze beeinflussen. Licht beschleunigt, als Inhibitoren wirken besonders stark Oxydationsmittel (freie Halogene, K₃Fe(CN)₆, K₂IrCl₆, AuCl₃, H₂O₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇) auch in kleiner Konzentration. Diese Austausch-inhibitoren beeinflussen beim PtBr₆²⁻ die ^{80g}Br-Ausbeute (in H₂SO₄-saurer Lösung je nach Inhibitor 55 bis 70 %). Ferner steigt bei diesem Salz die ^{80g}Br-Ausbeute mit zunehmender Br⁻- oder Cl⁻-Konzentration auf einen Grenzwert von 85 % an. Es wird eine Aktivierung des Isotopenaustausches zwischen freien Br⁻-Ionen und dem als Folge des Kernisomeren-Überganges noch angeregten „Komplex-Brom“ angenommen.

K. SCHWABE, CHR. WEISSMANTEL und W. NOWAK, Dresden: Aufnahme von markierten Ionen durch Metalloberflächen.

Die Aufnahme von Anionen an Metalloberflächen (insbesondere Platin und Nickel) wird durch Markierung gemessen. Bei den Ionen ³⁶Cl⁻, ³⁶ClO₄⁻, H³⁵S⁻, H³⁵SO₄⁻ bzw. ³⁵SO₄²⁻ gelingt es, die Sorption in der Lösung zu messen, so daß Fehler durch Spülen usw. ausgeschlossen sind. Aus der Kinetik der Aufnahme muß ge-

schlossen werden, daß es sich nicht um eine Adsorption, sondern um eine Verdrängung von chemisorbiertem Sauerstoff handelt. Dies ergibt sich auch daraus, daß sauerstoff-freie Metalloberflächen die Anionen fast momentan aufnehmen. Die Adsorptionsfestigkeit nimmt in der Reihenfolge HS⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ ab. Autoradiographien an polykristallinen Blechen und Einkristallen zeigen, daß die Anionen in erster Linie an den Korngrenzen aufgenommen werden und daß sie auch bei hohen Temperaturen praktisch keine Oberflächenbeweglichkeit zeigen. Durch Messungen mit Sauerstoff-18 wird der Austausch des Sauerstoffs von chemisorbierten Schichten und Phasenoxiden verglichen. Nach einer neuen Auffassung über die Passivität der Metalle tritt bei der anodischen Polarisation von Metallen mit großer Durchtrittsüberspannung eine



Konkurrenz passivierender (Gl. 1) und aktivierender (Gl. 2) Vorgänge auf, wobei die Adsorptionsfähigkeit des Anions von entscheidender Bedeutung ist.

K. E. SEYB und G. HERRMANN, Mainz: Trennung von Spaltprodukten an Ionenaustauschern.

Für ein Verfahren zur einfachen, schnellen und quantitativen Trennung der Spaltprodukte wurde ihr Verhalten an Ionenaustauschersäulen untersucht. J- und Ru-Aktivitäten zeigten an Austauschersäulen kein reproduzierbares Verhalten, wie auch aus Arbeiten von K. A. Kraus und japanischen Forschern bekannt. Die beiden Elemente wurden abdestilliert und das verbleibende Gemisch mit Hilfe von Ionenaustauschern in drei Fraktionen zerlegt.

Von den Elementen mit mehr als 1 Tag Halbwertszeit werden Cd, Zr, Mo, Nb, Np, Pu, U, Te, Sn und Sb aus konzentrierter HCl an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert und im wesentlichen durch Elution mit HCl und HF abnehmender Konzentration getrennt. Aus verdünnter HCl werden dann die Elemente Ag und Rh an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert und mit HCl steigender Konzentration selektiv eluiert. Bei Isotopengemischen nahezu gleicher Intensität ergaben sich Ausbeuten >95 % mit über 95-proz. Reinheit. Cs, Y, Seltene Erden (La bis Tb), Sr und Ba (nicht hingegen As) werden an einem stark sauren Kationenaustauscher adsorbiert. Man eluiert mit NH₄Cl und α-Hydroxyisobuttersäure.

H. WENDT und H. STREHLOW, Göttingen: Untersuchungen chemischer Relaxationsvorgänge in Eisen(III)-Salzlösungen mit der Drucksprungmethode.

Mit der Drucksprungmethode¹⁾ wurden bei 25 °C die schnellen Reaktionen des Fe³⁺-Ions mit verschiedenen Anionen und bei variiertem p_H untersucht. Dabei konnten zwei Gruppen von Reaktionen mit Relaxationszeiten der Größenordnung 10⁻³ sec bzw. 10⁻¹ sec beobachtet werden. Der schnellere Vorgang entsprach den Reaktionen Gl. (1).

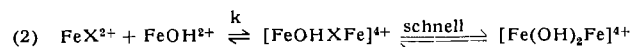
$$(1) \quad \text{Fe}^{3+} + \text{X}^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{FeX}^{2+}$$

sehr schnell \uparrow \downarrow sehr schnell
FeOH²⁺ + X⁻ \rightleftharpoons FeOHX⁺

Anion X ⁻	k ₁ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	k ₂ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Cl ⁻	9,6	1·10 ⁴
SCN ⁻	1,2·10 ²	1·10 ⁴
SO ₄ ²⁻	≈10 ³	2·10 ⁵

Tabelle 1. k₁ und k₂ für Gl. (1)

Die langsame Reaktion konnte der Bildung eines zweikernigen Komplexes (Gl. 2) zugeordnet werden.



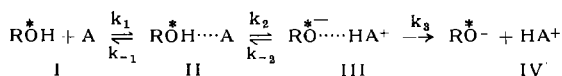
Anion X	k (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
OH ⁻	180 ± 20
Cl ⁻	30 ± 5
Br ⁻	25 ± 10
SCN ⁻	30 ± 5
SO ₄ ²⁻	25 ± 10

Tabelle 2. k für Gl. (2)

K. H. GRELLMAN und A. WELLER, Stuttgart: Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffbrücken-Assoziaten im angeregten Zustand.

Durch Fluoreszenzuntersuchungen mit 3-Hydroxypyren (ROH) in nichtwässrigen Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, daß protolytische Reaktionen im angeregten Zustand (RÖH) mit geeigneten Protonenacceptoren (A) nach

¹⁾ H. Strehlow u. M. Becker, Z. Elektrochem. 63, 457 [1959].



verlaufen, wobei die Zwischenzustände II und III Wasserstoffbrücken-Assoziat sind. Die vom angeregten Hydroxypyren in den Zuständen I bis IV emittierten Fluoreszenzspektren sind verschieden und können in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen diesen Zuständen eindeutig zugeordnet werden.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten die einzelnen Reaktionsschritte, insbesondere die Bildung des H-Brücken-assoziats II, untersucht werden. Verwendet man nämlich als Acceptor Pyridin oder Pyridin-Derivate, dann ist das H-Brücken-assoziat fluoreszenz-unfähig. Die Gesamtreaktion wird dadurch bei Zustand II abgebrochen, so daß k_1 aus Messungen der Fluoreszenzintensität ermittelt werden kann. Dieser Reaktionsschritt verläuft im wesentlichen diffusionsbestimmt, kann aber durch Solvationseffekte verlangsamt werden. So ist k_1 in Benzol um den Faktor 2 und in Dioxan um den Faktor 20 kleiner als in Methylcyclohexan.

Im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen, wo das Proton die Hydrathülle rasch durchwandern kann, ist in nichtwäßrigen Lösungen ein direkter Kontakt der Reaktionspartner notwendig, damit sich das Gleichgewicht $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ einstellen kann, wofür nach Messungen an innermolekularen Protonenübergängen²⁾ bei Zimmertemperatur weniger als 10^{-11} sec benötigt werden.

²⁾ A. Weller, Z. Elektrochem. 60, 1144 [1956].

FRANZ E. WITTIG und E. GEHRING, München: Das Verhalten der Mischungswärmen in den binären flüssigen Systemen des Antimons mit anderen B-Metallen.

Es wurde ein Hochtemperaturkalorimeter zur Messung von Reaktionswärmen mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 % bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C entwickelt und die Mischungswärmen in den flüssigen binären Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut im ganzen Konzentrationsbereich bestimmt. Die aus den Mischungswärmen H_M gemäß $\xi = H_M/x \cdot (1-x)$ berechneten ξ -Kurven wurden nach der Position des zweiten Partners im Periodensystem zusammengestellt. Übereinstimmend mit früher von uns aufgestellten Regeln für diesen Bereich des Periodensystems fanden wir in der 5. Periode in der Folge Sb—Sn—In—Cd eine zweimalige Verschiebung der ξ -Kurven nach negativeren Werten (ausgehend von Sb—Sb mit $\xi = 0$ über Sb—Sn bis zum Minimum bei Sb—In) und eine umgekehrte Verschiebung nach positiveren Werten für Sb—Cd. In der 6. Periode ergibt sich der gleiche Verlauf bei durchweg positiveren Werten. Ein ähnliches Verhalten kann in der 4. Periode erwartet werden.

In den Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium und Indium zeigen die ξ -Kurven in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Minimum im Sinne einer Verfestigung der A—B-Bindung. Elektrische Leitfähigkeit und diamagnetische Suszeptibilität zeigen ein ähnliches Verhalten, vermutlich bedingt durch eine stärkere Kopplung der p-Elektronen zur Verfestigung der A—B-Bindung. [VB 363]

Chemie-Dozenten-Tagung

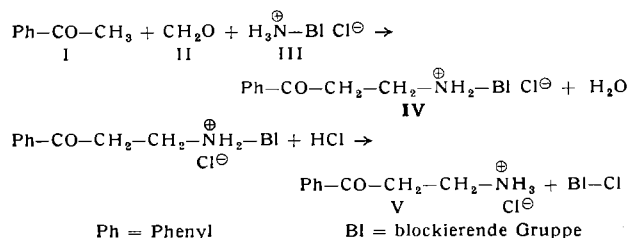
31. Mai bis 2. Juni 1960 in Jena

Aus den Vorträgen:

H. BECKER, E. FANGHÄNEL und W. ECKNIG, Dresden: Untersuchungen zur Mannich-Reaktion. Eine einfache Darstellung sekundärer Mannich-Basen.

Prim. und sek. Mannich-Basen $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bzw. $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}'$ sind bisher nur in Ausnahmefällen durch die direkte Mannich-Reaktion synthetisierbar.

Es wurden zunächst Modellversuche an Acetophenon beschrieben, prim. Mannich-Basen über am Stickstoff reversibel durch Alkylgruppen blockierte sekundäre Mannich-Basen darzustellen:



Als Blockade-Gruppen dienen Alkylreste, die relativ energiearme Kationen zu bilden vermögen und deshalb eine monomolekulare Abspaltung aus der blockierten Mannich-Base erwarten lassen: BI = tert.-Butyl- (a), Benzhydryl- (b), 4-Methoxy-benzhydryl- (c), 4,4'-Dimethoxy-benzhydryl- (d) und Trityl- (e). Diese Gruppen schirmen durch ihren sperrigen Bau die Amin-Funktion der Mannich-Base IV außerdem so weit ab, daß die sonst normale Weiterreaktion zur tert. Mannich-Base ausbleibt. Die durch eine der Gruppen a-e blockierten sek. Mannich-Basen IV bilden sich sehr glatt mit Ausbeuten von 80–90 %, während die Schutzgruppen d bzw. e bereits in der Mannich-Reaktion I \rightarrow IV praktisch vollständig abgespalten werden, so daß mit weiterem Acetophenon und Formaldehyd tert. Mannich-Basen entstehen. Umgekehrt sind die Mannich-Basen IV mit den Schutzgruppen a bzw. b gegen konz. HCl bei 150 °C beständig, und nur c liefert unter diesen Bedingungen glatt die prim. Mannich-Base mit 74 % Ausbeute (V). Das Verfahren erwies sich als ungeeignet zur Darstellung sek. Mannich-Basen, da diese unter den Bedingungen der Hydrolysereaktion analog IV nicht stabil sind. Es wurde jedoch gefunden, daß sek. Mannich-Basen, z. B.

$\text{R-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCH}_3$, glatt entstehen, wenn man in die Mannich-Reaktion nicht das Methylamin-chlorhydrat sondern das saure Oxalat einsetzt. Als saure Oxalate wurden erhalten: $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 161–163 °C; 73 %), $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 141–143 °C; 60 %), $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 136–138 °C; 69 %), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 164–166 °C; 74 %).

Die Struktur wurde bewiesen durch Überführung in die N-p-Tosyl-Derivate, die auch durch Michael-Addition der entspr. Vinylketone an N-p-Tosyl-methylamin erhältlich sind.

L. BIRKOFER, CHRISTELMARGOT KAISER und H. KOSMOL, Köln: Neue Inhaltsstoffe der Blüten von *Petunia hybrida* (vorgetr. von Chr. Kaiser).

Im Rahmen genetischer Untersuchungen wurden im Botanischen Institut der Universität Köln Pflanzen von *Petunia hybrida* gezüchtet. Ihre Blüten enthalten, wie die chromatographische Auftrennung zeigt, neben Anthocyanen und Flavonen eine Reihe von im UV-Licht leuchtend blau fluoreszierenden Stoffen. Rf-Werte und Fluoreszenzfarben ließen das Vorliegen von Chlorogensäuren und der entspr. Ester der Chinasäure mit Ferula- und p-Cumarsäure vermuten. Nach der alkalischen Hydrolyse wurde jedoch neben Kaffee-, Ferula- bzw. p-Cumarsäure als zweites Spaltstück keine Chinasäure, sondern Glucose bzw. Gentiobiose gefunden, was gegen Substanzen vom Chlorogensäure-Typus sprach. Die positive Hydroxamsäure-Probe und die Empfindlichkeit gegen 1-proz. Salzsäure und Natronlauge bei Raumtemperatur weisen auf eine esterartige Bindung der hydroxylierten Zimtsäuren mit dem C₁-Atom der Zucker hin. Zum Beweis wurden die bisher unbekannte 1-Kaffoyl- β -D-glucose, 1-Kaffoyl- β -gentiobiose und 1-Feruloyl- β -D-glucose hergestellt. Sie sind UV-spektroskopisch, fluoreszenz-analytisch und papierchromatographisch [Rf-Werte (Butanol-Eisessig-Wasser 40:10:22): 0,54; 0,30; 0,58] mit den entspr. Verbindungen aus Petunienblüten identisch. Neben diesen in ihrer Struktur gesicherten Estern wurden Stoffe mit den Rf-Werten 0,35; 0,40; und 0,62 isoliert, von denen Vortr. aus Analogiegründen annehmen, daß es sich um 1-Feruloyl-, 1-p-Cumaryl- und 1-p-Cumaroyl- β -D-glucose handelt.

In diesen Zuckerestern liegt ein neuer, natürlich vorkommender Verbindungstyp der im Pflanzenreich weitverbreiteten Kaffee-, Ferula- und p-Cumarsäure vor, dessen Auftreten, wie Vortr. inzwischen festgestellt haben, nicht auf Petunien beschränkt ist.

H. G. DÄSSLER, Tharandt: Zur Rauchschadendiagnostik. Bestimmung von SO_2 auf Pflanzenteilen.

Die Polarographie erlaubt die qualitative und quantitative Ermittlung auf Pflanzenteilen niedergeschlagener Schwefeldioxyd-Mengen. Die schweflige Säure wird mit 0,01 n-Natronlauge von den Zweigen abgewaschen und unmittelbar vor dem Polarographieren mit 5 n-Salzsäure in Freiheit gesetzt. Fixierten des Schwefeldioxyds mit Wasser ergibt Verluste beim Entlüften der polarographischen Zelle und damit ungenaue Werte. Zur Feststellung der vorhandenen SO_2 -Mengen dienen Testpolarogramme, die teils durch Begasen von Versuchspflanzen mit definierten SO_2 -Luftgemischen, teils durch Einleiten bestimmter Gasmengen in 0,01 n-Natronlauge hergestellt werden. Die Stufenhöhe von Lösungen mit unbekanntem Gehalt an schwefliger Säure wird mit den Testpolarogrammen verglichen und somit auf den wirklichen Schadgasgehalt geschlossen. Der bisher tiefste, einwandfrei ermittelte Wert lag bei 0,011 mg. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Rauchschäden in der Forstwirtschaft.