

inneren Schicht wird durch die Eigenschaften des Zementes bestimmt, diejenige der äußeren durch die Menge des auftreffenden Zementes. Das in die Blattzellen eindringende Kalkhydrat ($p_{\text{H}} = 12$) schädigt oder zerstört Protoplasma und Chloroplasten und hemmt oder unterbindet die Funktion der Assimilationsorgane. Kalkstaub wirkt entsprechend.

W. HERBST, Freiburg i. Brsg.: *Stand der radioaktiven Kontaminierung der Umwelt.*

Depositionen von Gesamt- β -Radioaktivitäten im Staub nuklearer Tests lagen in Deutschland Ende 1960 meist bei weniger als 5 % derjenigen vom November 1958. Inkorporierung durch Inhalation sank im gleichen Zeitraum von etwa 80 μc auf weniger als 8 $\mu\text{c}/\text{Tag}$. Ausgesprochen „heißer Partikel“ wurden 1960 nicht mehr beobachtet; Staub aus dem 1. französischen Test führte vorübergehend stark partikulären Material, jedoch mit relativ geringen Teilchenaktivitäten zu. Die Dosisleistungen natürlicher durchdringender äußerer Umgebungsstrahlung waren 1958/59 mit anschließend sinkender Tendenz um etwa $1/3$ erhöht. Filter- und Sperrvorgänge an räumlichen Widerständen, insbesondere an der Vegetation, führten lokal zu zusätzlichen Depositionen, zu Variabilitäten in der Feinverteilung und zu relativen örtlichen Schutzwirkungen. ^{131}I in frischem Staub blieb, zeitlich stark schwankend, wahrscheinlich unter $1/10$ der maximal zugelassenen Konzentration. ^{138}W erreichte Ende 1958 zeitweilig $1/4$ der Gesamtradioaktivität. Die Emissionen von ^{14}C betragen etwa 75 %, diejenigen von Tritium etwa 400 % des natürlichen Gehalts der Atmosphäre an diesen Radionukliden. ^{137}Cs in Milch fiel 1960 von 40–80 $\mu\text{c}/\text{g}$ K auf 10–30 $\mu\text{c}/\text{g}$ K. ^{90}Sr war in Milch bis auf $1/6$ der maximal zugelassenen Konzentration gestiegen und fiel 1960 um etwa 30 % auf etwa 6 $\mu\text{c}/\text{g}$ Ca. Das ^{90}Sr -Verhältnis von Vollkornbrot zu Weißbrot sank von 4:1 auf 2:1. Mit der üblichen Nahrung wurden 8–24 $\mu\text{c}/\text{Tag}$ ^{90}Sr aufgenommen. Daraus wären im Mittel im wachsenden Knochen bis zu 4 $\mu\text{c}/\text{g}$ Ca zu erwarten; das Maximum dürfte 1961 erreicht sein. Die Zusatzbelastungen der kritischen und strahlenempfindlichen Organe bleiben im mrem-Bereich, betreffen mehr oder weniger jedoch die gesamte Menschheit und zum Teil auch noch zukünftige Generationen.

KARL SCHMID, Forchheim/Baden: *Die chemisch-physikalische Beschaffenheit des Tabakrauches.*

Menge und Zusammensetzung des Tabakrauches werden nicht nur von der Art des Tabaks und seiner Verarbeitungsform beeinflußt, sondern sehr stark auch von der Form des Abrauchens bzw. des Rauchens. Nach den früher gültigen Abrauchbedingungen mit 2 Zügen von je 40 ml und 2 sec Dauer je Minute enthält der Hauptstromrauch einer Zigarette rund die doppelte Menge Teer (58 mg je 1,0 g Tabak) und Nicotin gegenüber dem Abrauchen nach den jetzigen Konventionsbedingungen mit nur 1 Zug von 35 ml Volumen und 2 sec Dauer je Minute. Der CO-Gehalt ist bei intensivem Rauchen mit 2 Zügen je Minute etwa 5 mal höher als bei langsamem Rauchen. Zigarren-Rauch enthält, bezogen auf 1 g Tabak, nur die halbe Teermenge wie Zigarettenrauch oder sogar noch weniger. Der Einfluß der Zughäufigkeit äußert sich in gleicher Weise wie bei der Zigarette. Die physiologische Wirkung des Rauches ist somit weitgehend von der Art des Rauchens abhängig.

Die Partikelphase (Teilchengröße 0,08–1,3 μ , in der Hauptsache 0,21–0,23 μ) ist der Geruchs- und Geschmacksträger des Tabakrauches. Durch Filter werden die größeren Partikel, die durch Zusammenballung entstehen, zurückgehalten; ihre chemische Zusammensetzung ist praktisch dieselbe wie die der übrigen Partikel. Durch Erniedrigung der Verbrennungstemperatur kann nicht nur die Bildung von CO, sondern sehr wahrscheinlich auch die von polycyclischen cancerogenen Kohlenwasserstoffen beträchtlich verminder werden.

J. SCHOLZ, Frankfurt/M.-Höchst: *Neue toxikologische Untersuchungen einiger als Treibgas verwendeter Frigen-Typen.*

Frühere toxikologische Versuchsergebnisse waren auf die Verwendung der Fluor-chlor-kohlenwasserstoffe vom Typ Frigen® in der Kältetechnik zugeschnitten. Die zunehmende Anwendung einzelner Frigen-Typen als Treibmittel für die Aerosol- und Sprühtechnik bedingt einen wesentlich engeren und häufigeren Kontakt mit dem Organismus des Verbrauchers. Frigen 11 (Monofluor-trichlormethan), Frigen 12 (Difluor-dichlormethan), Frigen 113 (Trifluor-trichloräthan) und Frigen 114 (Tetrafluor-dichloräthan) wurden eingehend auf ihre toxikologischen Eigenschaften untersucht.

In akuten Inhalationsversuchen an Ratten und Meerschweinchen wurde eine narkotische Konzentration von Frigen 11 und Frigen 113 im Bereich von 5 bis 10 %, die von Frigen 12 und Frigen 114 erst im Bereich von über 40 % gefunden. Auch Versuche an Katzen ergaben, daß die Dosis-Wirkungsbeziehungen von Frigen 11 und 113 im Verhältnis zu denen der homologen Chlorkohlenwasser-

stoffe wesentlich herabgesetzt sind. Hinsichtlich der toxischen Eigenschaften wurden die nach einmaliger einstündiger Einwirkung einer narkotisch unwirksamen Konzentration von 0,25 % Tetrachlorkohlenstoff bzw. Chloroform erzeugten schweren und langsam reparablen Schäden des Lebergewebes demonstriert. Demgegenüber traten in 10-fach höherer Dosierung und unter wesentlich höherer zeitlicher Belastung, (20-mal $3^{1/2}$ h) innerhalb 4 Wochen an Hunden, Katzen, Meerschweinchen und Ratten keine klinisch erfaßbaren Gesundheitsschäden, insbesondere aber nicht die erwähnten Leberparenchym-Degenerationen auf.

Bei den gemischt halogenierten Verbindungen dieser Art kommt es also durch die Fluor-Substitution zu einer Abschwächung der narkotischen Wirkung, wobei gleichzeitig die Organtoxizität erleichtert. [VB 476]

9. Deutsche Kunststoff-Tagung

12. bis 14. April 1961 in Berlin

Aus den Vorträgen:

G. BLUNK, Mannheim: *Die Verwendung von Kunststoffen im Beton- und Stahlbetonbau.*

Im Beton- und Stahlbetonbau nehmen die Mörtel aus Epoxyharzen und Zuschlägen schon jetzt einen wichtigen Platz ein. Es ist anzunehmen, daß die Verarbeitung dieser hochfesten Mörtel noch an Bedeutung gewinnen wird. Von besonderem Interesse ist das Festigkeitsverhalten. Meist lassen sich daraus auch Schlüsse auf andere Eigenschaften ziehen. Mit Epoxyharz-Mörteln lassen sich mühselos Biegefestigkeiten erreichen, die von zementgebundenen Mörteln nicht erreicht werden. Einer Untersuchung bedürfen die Veränderungen von Mörteln aus Kunsthars und Sand

- in Abhängigkeit von den möglichen Bauwerkstemperaturen
- bei Dauerlast und
- im Hinblick auf die Alterung.

Manche Epoxyharz-Mörtel lassen bei Wasserlagerung und Temperatureinwirkung einen starken Festigkeitsabfall erkennen. Es sind also nur bestimmte Epoxyharztypen für die Verwendung im Bauwesen geeignet.

K. EIERMANN, Darmstadt: *Wärmeleitung von Kunststoffen in Abhängigkeit von Struktur, Temperatur und Vorgeschichte.*

Die Wärmeleitfähigkeit amorpher und teilkristalliner Hochpolymerer wurde von -180 bis $+90^{\circ}\text{C}$ gemessen. In der Wärmeleitfähigkeit amorpher Hochpolymerer tritt bei der Einfriertemperatur ein flacher Knick auf, wie durch Messungen an Naturkautschuk, Vulcollan®, Polyisobutylen und Polyvinylchlorid mit 0, 10, 20 und 40 Gew.-% Di-2-äthylhexylphthalat als Weichmacher festgestellt wurde.

Bei teilkristallinen Kunststoffen wurden drei Typen der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit beobachtet:

- die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu (teilkristallines Polyäthylenterephthalat),
- sie nimmt mit der Temperatur ab (Niederdruckpolyäthylen),
- es wird ein Knick in der Wärmeleitfähigkeit beobachtet (Hochdruckpolyäthylen).

Durch Phasenumwandlungen (Polytetrafluoräthylen, Siliconkautschuk) werden stufenähnliche Änderungen der Wärmeleitfähigkeit verursacht.

Messungen an unverstrecktem und verstrecktem Polymethylmethacrylat ergaben, daß die Wärmeleitfähigkeit bei der verstreckten Probe in Streckrichtung größer, senkrecht zur Streckrichtung kleiner als bei der unverstreckten Probe ist. Daraus wird geschlossen, daß die Wärme bevorzugt in Längsrichtung der Kettenmoleküle transportiert wird.

G. KURTZE, Ludwigshafen/Rh.: *Neuentwicklungen auf dem Gebiet des Schallschutzes im Bauwesen.*

Schallschluckplatten (zur Schalldämpfung) bestehen aus porösen Stoffen, vorzugsweise aus Mineralwolle, und vernichten den Schall durch Reibung in den Poren. Die heute auf dem Markt befindlichen Erzeugnisse kann man kaum mehr verbessern. Anwendungstechnische Nachteile (Verschmutzung, Schwitzwasserbildung) ergeben sich gelegentlich durch die offenen Poren. Sie können durch Abdeckung mit dünnen Kunststoff-Folien weitgehend behoben werden. Schaum-Kunststoffplatten mit offenen Poren, also die Nachbildung der porösen Platten aus anderen Materialien, bringen keine wesentlichen Vorteile, aber den Nachteil der Brennbarkeit mit sich. Entscheidende Vorteile sind erst zu erwarten, wenn es gelingt, geschlossenporige Kunststoffschläme mit hinreichend hoher Schallschluckung herzustellen.

Schalldämmung wird durch Wände oder Platten erzielt. Bedingungen für höchste Wirksamkeit sind hohes Gewicht, Dichtigkeit und Biegeelastizität. Dünne einschalige Wände hoher Schall-

dämmung lassen sich durch Sandwichaufbau herstellen, wobei für die Außenschalen vorwiegend Stahlblech, für die Kernschicht sowie als Oberflächenschutz der Bleche und als Verbindung zwischen benachbarten Elementen weitgehend Kunststoffe verwendet werden. Hohe Schalldämmung kombiniert mit großer Biegewellendämpfung (Dröhnenfreiheit) läßt sich erzielen, wenn als Kernschichten der Sandwichplatten stark verlustbehaftete weiche Kunststoffe verwendet werden.

G. LANGBEIN, Darmstadt: Einige Anwendungen der dielektrischen Methode bei der Untersuchung von Kunststoffen.

Vortr. berichtet über Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der dielektrischen Daten bei chemischen und physikalischen Prozessen. Es wurde gezeigt, wie die Methode bei derartigen Untersuchungen mit Erfolg angewendet werden kann:

1. Durch die Messung der Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante von Polyäthylenterephthalat läßt sich Einblick in dessen Kristallisationskinetik gewinnen.
2. Durch die Messung der Erhöhung des Verlustfaktor-Nebenmaximums kann die Erhöhung der Hydroxylgruppen-Konzentration beim thermischen Abbau von Polyäthylenterephthalat nachgewiesen werden.
3. Durch die Messung der Verschiebung der Temperaturlage des Verlustfaktor-Hauptmaximums von Polyäthylenterephthalat läßt sich die Kondensation der Substanz verfolgen.
4. Die Messung der Verschiebung des Verlustfaktor-Hauptmaximums gestattet die Verfolgung der Aushärtung von Epoxyharzen.
5. Der Nachweis der Feuchtigkeitsaufnahme von Kunststoffen ist ein weiteres Beispiel für die Anwendung der Methode.

G. SCHREYER, Darmstadt: Verarbeitung von Kunststoffen für Zwecke der Optik.

Kunststoffe wie Allyldiglykolecarbonat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyesterharze, Polyvinylalkohol usw. werden heute zur Anfertigung von Linsen, Prismen, Spiegeln, Beugungsgittern, Polarisatoren und anderen optischen Gegenständen verwendet. Aus dem Vergleich der physikalischen Eigenschaften klassischer Optik-Werkstoffe mit denen der Kunststoffe ergibt sich, daß die heute vorhandenen organischen Stoffe noch nicht für die Verwendung in der Präzisionsmikro- und Photooptik brauchbar sind. Sie lassen sich jedoch in der „Gebrauchsoptik“ verwenden.

So kann man mit Hilfe spezieller Polymerisationsverfahren aus Allyldiglykolecarbonat stoßsichere, hochabriebfeste, leichte Linsen, insbesondere Brillengläser, von beliebiger Form herstellen. Dies wird durch die genaue Kenntnis des Polymerisationsablaufes und der damit zusammenhängenden Schrumpfung ermöglicht.

Große Fortschritte wurden in der Herstellung von Fresnel-Linsen von nahezu beliebiger Größe erzielt. Hier wurden Verfahren entwickelt, nach denen sich solche zur gleichmäßigen Ausleuchtung großer Flächen dienende Linsen durch spangebende Bearbeitung sowie im Präge-, Spritzguß- und Aufguß-Abzugsvorfahren aus Polymethylmethacrylat und Polystyrol herstellen lassen. Durch Vorberechnung der Spritzgußform oder durch geeignete Verarbeitungsbedingungen läßt sich der Formschwund weitgehend kompensieren, so daß sich Gegenstände von großer Formgenauigkeit herstellen lassen. Da mit hoher Auswurfzahl in Mehrfachformen gespritzt wird, ergibt sich eine rationelle, die klassischen Methoden somit weit übertreffende Herstellungstechnik.

Kunststoff-Beugungsgitter aus Polyesterharzen lassen sich in großen Stückzahlen gewinnen. Solche Gitter sind hochwertige Kopien von sog. „Gelatine-Master-Gittern“, welche von den geritzten, klassischen Utgittern abgenommen werden.

Aus diebroitisch eingefärbten Kunststoff-Folien, z. B. solchen aus Polyvinylalkohol, kann man jetzt extrem großflächige Polarisiatoren herstellen, welche sich für den ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich eignen.

Operativ entfernte Augenlinsen lassen sich durch solche aus Polymethylmethacrylat ersetzen. Aus diesem werden außerdem Haftschalen, die ein vollwertiger Brillenersatz sind, hergestellt.

[VB 478]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 18. Mai 1961

R. SUHRMANN, Hannover: Elektronische Wechselwirkung zwischen chemisorbierten Benzol-Molekülen und reinen Metallocberflächen.

An einer Metallocberfläche adsorbierte Moleküle unterliegen dem Einfluß des elektrischen Oberflächenfeldes an der Grenze Metall-Vakuum. Dieser Einfluß führt erstens zur Polarisation der Moleküle und zweitens zur Beanspruchung der Metallelektronen. Der erste Effekt äußert sich in einer Abnahme oder Zunahme der

Elektronenaustrittsarbeits $e_0 \cdot \Phi$ (e_0 Elementarladung, Φ Elektronen-Austrittspotential), der letztere in einer Widerstandsänderung ΔR , falls das Adsorbens als durchsichtiger Film im Ultra-Hochvakuum aufgedampft wurde.

Bei der Chemisorption von Benzol-Molekülen an Fe-, Ni-, Cu-, Zn-, Pd- und Ag-Filmen bei 90 °K ist $\Delta\Phi < 0$ und $\Delta R > 0$. Aus $\Delta R = f(n)$ (n = Zahl der adsorbierten Moleküle pro cm^2 der geometrischen Oberfläche F) vermag man die Zahl n_m der Moleküle bei monomolekularer Besetzung zu entnehmen. Aus n_m , F und dem Oberflächenbedarf einer Benzol-Molekel den Rauhigkeitsfaktor f des Films. Er ist bei den einzelnen Metallen etwas verschieden und liegt zwischen 1,5 und 2,8 (Zn).

Die Abnahme $\Delta\Phi_m$ von Φ bei monomolekularer Besetzung ergibt das bei der Chemisorption induzierte Dipolmoment μ der Benzol-Molekel. Es hängt linear vom Austrittspotential Φ_0 der unbesetzten Metallocberfläche ab und liegt bei Fe, Ni, Cu, Pd und Ag zwischen 1 und 1,8 Debye, also zwischen dem der freien H_2O -Molekel und dem der freien H_2O -Molekel.

Zwischen $\Delta R_m/R_m$ und $\Delta\Phi_m$ oder Φ_0 besteht kein direkter Zusammenhang. Dagegen besteht ein Zusammenhang zwischen $\Delta R_m/R_{10}$, also der Beanspruchung der Metallelektronen bei der Adsorption der Moleküle und der Dichte der Elektronen-Energiezustände am Fermi-Niveau der betreffenden Metalle.

Die chemische Beeinflussung der adsorbierten Moleküle durch die katalysierende Metallocberfläche, also die Lockerung der Bindungen in der Molekel sollte sowohl mit μ als auch mit der Beeinflussung der Metallelektronen in Zusammenhang stehen.

[VB 480]

GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 5. Mai 1961

F.R. HEIN, Jena: Über die Komplexchemie substituierter Aminoalkohole.

In Fortsetzung der Arbeiten mit *W. Beerslecher*, *K. Schmeisser* und *R. Goldmann* gelang es zu zeigen, daß die N-Alkylaminoäthanole (Aminole) nicht nur mit Kupfer(II)- und Zinkhalogeniden zweikernige Komplexe $\text{Mc}_2\text{X}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NR}_2)_2$ bilden, sondern dies auch mit Kupfer(II)-salzen organischer Säuren tun, wo nur O-Atome für die Verbrückung zur Verfügung stehen (*W. Ludwig*). Die gleichgewichtsmäßig reversible Auflösung zu Tetraminkomplexen $[\text{Mc}(\text{NR}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4]\text{X}_2$ wird sterisch nicht nur bei $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, sondern auch bei $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ und $= \text{C}_6\text{H}_{11}$ verhindert. Nur bei N-Monoalkylaminolen bleibt der Hinderungseffekt auch für diese Reste aus.

Analoge Zweikernkomplexe entstehen auch mit $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$. Derselbe Komplextyp konnte beim Nickel erstmalig mit dem Diäthylaminothioäthanol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{SH}$ realisiert werden (*W. Rittersdorf*).

Für $\text{H}_3\text{CHNC}_2\text{H}_4\text{OH}$ wurde die Tendenz zur Zweizähligkeit auch nachgewiesen durch Umsatz mit *cis*-[Co(en)₂X₂]X unter Bildung des *cis*-[Co(en)₂(OC₂H₄NHCH₃)₂]X₂. Räumlich wird das aber schon beim Übergang zum $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ verhindert (*H. Werner*).

Notwendig für die Zweikernkomplexbildung ist die N-Alkylierung, was sich auch bei den C-phenylierten Aminolen bestätigte. Beim $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$ gelang erstmalig die Darstellung entspr. Kobalt(II)-Zweikernkomplexe. Die schwarzgrünen Chloro- und Bromo-Kupferkomplexe $\text{X}_2\text{Cu}_2 \{ \text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \}_2$ waren überraschenderweise diamagnetisch, was beim $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nur für den gleichfarbigen Bromokomplex zutraf, während die hier hellgrüne Chloroverbindung den Cu(II)-Paramagnetismus aufweist (*Fr. Meier*). Erklärungsmöglichkeiten für den Diamagnetismus bot der Vergleich mit dem Kupferacetat, dessen Analogie mit dem Chrom(II)-acetat schließlich auch zur Darstellung entspr. Chrom(II)-Zweikernkomplexe $[\text{X}_2\text{Cr}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{NR}_2)_2]$ von Nichtelektrolytcharakter führte (*K. Michel*). [VB 475]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 13. Mai 1961 in Freiburg/Brsg.

E.A. BLOCH, Neuhausen am Rheinfall/Schweiz: Gewinnung und Reinigung von Gallium.

Gallium ist weit verbreitet, kommt aber nirgends in großer Konzentration vor. Seine wirtschaftliche Gewinnung ist daher nur dort möglich, wo sich das Gallium bei der Verarbeitung großer Mengen Erz für die Gewinnung eines anderen Metalles in Rückständen oder Kreislauffaugen anreichert. Besonders günstig liegen die Verhältnisse bei der Verarbeitung von Bauxit zu Tonerde, wo sich das Gallium in den Natriumaluminatlaugen der Tonerdefabriken bis zu 0,18 g/l anreichert.

Alle immer wieder aufgegriffenen Versuche zur direkten elektrolytischen Abscheidung des Galliums aus den Na-Aluminatlaugen hatten fehlgeschlagen, bis 1955 de la Bretèque entdeckte, daß die