

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  $e_0 \Phi$  ( $e_0$  Elementarladung,  $\Phi$  Elektronen-Austrittspotential), der letztere in einer Widerstandsänderung  $\Delta R$ , 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  $\text{cm}^2$  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  $\Phi$  bei monomolekularer Besetzung ergibt das bei der Chemisorption induzierte Dipolmoment  $\mu$  der Benzol-Molekel. Es hängt linear vom Austrittspotential  $\Phi_0$  der unbesetzten Metallocberfläche ab und liegt bei Fe, Ni, Cu, Pd und Ag zwischen 1 und 1,8 Debye, also zwischen dem der freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel und dem der freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel.

Zwischen  $\Delta R_m/R_m$  und  $\Delta\Phi_m$  oder  $\Phi_0$  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  $\mu$  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)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]X unter Bildung des *cis*-[Co(en)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>. 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

direkte Elektrolyse gelingt, wenn die Abscheidung bei 50 °C an einer bewegten Hg-Kathode mit einer Stromdichte von nur 0,5 A/dm<sup>2</sup> ausgeführt wird. Das Gallium wird im Quecksilber angereichert bis zu einem Gehalt von etwa 1 %, worauf es mit NaOH in Lösung gebracht und aus der Na-Gallat-Lösung in einer zweiten Elektrolyse als Metall abgeschieden wird.

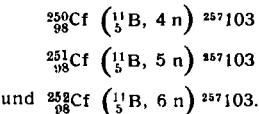
Für die Reinigung wird das Gallium erneut in NaOH in Lösung gebracht, die Lösung zur Abscheidung von Schwermetallen mit NiCl<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>S-Lösung behandelt und die Elektrolyse wiederholt. Das Gallium selbst kann durch Behandlung mit Sauerstoff

bei 500 °C partiell oxydiert werden, wobei sich die Verunreinigungen in den Oxydhäuten sammeln und mit diesen abgetrennt werden können. Durch Ausheizen des Galliums im Vakuum können eine Reihe von flüchtigen Verunreinigungen wie Zn, Hg und Mg entfernt werden. Zum Schluß wird eine mehrfach wiederholte fraktionierte Kristallisation vorgenommen, worauf schließlich ein Gallium mit weniger als 10<sup>-4</sup> % Verunreinigungen erhalten wird. Dieses Gallium ist von genügender Reinheit, um für die Halbleitertechnik, z. B. für die Herstellung von GaAs Verwendung zu finden.

[VB 474]

## Rundschau

**Über die Entdeckung von Element 103, Lawrencium, berichten A. Ghorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh und R. M. Latimer.** Bei Beschuß von 3 mg Californium einer Isotopenzusammensetzung von 3,3 % <sup>249</sup>Cf, 32,8 % <sup>250</sup>Cf, 12,3 % <sup>251</sup>Cf und 50,8 % <sup>252</sup>Cf, das auf einer Nickelfolie aufplattiert war, mit <sup>10</sup>B und <sup>11</sup>B-Ionen treten u.a. folgende Reaktionen auf:

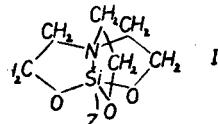


Die gebildeten Atome von Element 103 werden durch Rückstoß frei. Sie wurden auf einem beweglichen Band aufgefangen und der  $\alpha$ -Impulsanalyse unterworfen. Eine  $\alpha$ -Aktivität von 8,6 MeV mit einer Halbwertszeit von  $8 \pm 2$  sec wird dem Element 103 zugeschrieben. Für das neue Element schlagen die Autoren den Namen Lawrencium vor, zu Ehren des 1958 verstorbenen Direktors des Radiation Laboratory, Ernest O. Lawrence. (Report UCRL-9645, University of California Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, 10. April 1961). —W. (Rd 770)

**Americium(IV)-hydroxyd** haben R. A. Penneman, J. S. Coleman und T. K. Keenan dargestellt. Frisch gefälltes Am(OH)<sub>3</sub> (5 mg) wurde mit 2,5 ml 0,2 M NaOH und 0,2 M NaOCl 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Das anfänglich rosafarbene Am(OH)<sub>3</sub> wird dann zu schwartzbraunem Am(OH)<sub>4</sub> oxydiert. Durch mehrfaches Nachbehandeln des Niederschlages mit frischem NaOH-NaOCl-Gemisch kann praktisch das gesamte Am<sup>3+</sup> zu Am<sup>4+</sup> oxydiert werden. Wichtig ist die Gegenwart von freiem NaOH neben dem NaOCl. In Säuren ist Am(OH)<sub>4</sub> löslich, desgl. in Komplexbildnern. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> geht Am(OH)<sub>4</sub> als Am<sup>4+</sup> in Lösung, dieses disproportioniert jedoch sofort zu Am<sup>3+</sup> + Am<sup>5+</sup>. Das gebildete Am<sup>5+</sup> reagiert sofort weiter mit noch vorhandenem Am<sup>4+</sup> zu Am<sup>3+</sup> + Am<sup>6+</sup>. (J. Inorgan. nucl. Chem. 17, 138 [1961]). —W. (Rd 748)

**Phosphortriamid-boran**, (H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P-BH<sub>3</sub> (I) erhielten G. Kodama und R. W. Parry aus Phosphortrifluorid-boran und Ammoniak in Äther bei tiefer Temperatur. Die P-B-Bindung wird nicht angegriffen. I ist eine in Äther, flüssigem Ammoniak und Chloroform lösliche, weiße, kristalline Substanz. In reinem Zustand ist es an trockener Luft stabil. (J. inorg. nucl. Chem. 17, 125 [1961]). —Ko. (Rd 745)

„Triptych-siloxazolidine“ (I) entstehen nach C. L. Frye, G. E. Vogel und J. A. Hall aus Trialkoxy-silanen und Triäthanolamin. Beispiele: Z = H, Fp 253–256 °C; Z = CH<sub>3</sub>, Fp 123–125 °C, Kp<sub>31</sub> 174 °C; Z = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Fp 100–102 °C, Kp<sub>0,4</sub> 180 °C. Das Si-Atom ist pentakoordiniert, da Stickstoff eine transannulare Bindung zum



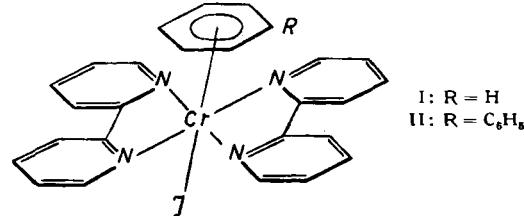
Silicium ausbildet. Dies wird durch die geringe Basizität des N-Atoms und besonders durch die langsam verlaufende Neutralisation mit HClO<sub>4</sub> sowie spektroskopisch bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 996 [1961]). —Ko. (Rd 704)

**Kaliumsilyl KSiH<sub>3</sub>** stellten M. A. Ring und D. M. Ritter aus Silan und Kalium bzw. Natrium-Kalium-Legierung oder aus Disilan und Kaliumhydrid dar. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (Glykoldimethyläther) im Vakuum hinterbleiben farblose, kubische Kristalle von KSiH<sub>3</sub> (NaCl-Typ, a<sub>0</sub> = 7,15 Å). Aus Kalium und Disilan entstand ebenfalls KSiH<sub>3</sub> neben wenig KSi<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sowie Silan. Mit

Methylchlorid reagiert KSiH<sub>3</sub> quantitativ zu Methylsilan; mit Trideuteriosilylborimid entstand in komplizierter Reaktion ein Gemisch verschiedener Deuterodisilane, darunter nur 4 % des erwarteten H<sub>2</sub>Si-SiD<sub>3</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 83, 802 [1961]). —Ko. (Rd 747)

**Lanthan- und Cerdijodid** wurden von J. D. Corbett, L. F. Druding und C. B. Lindahl hergestellt. Beim Zusammenschmelzen von Lanthan(III)-jodid mit Lanthan-Drehspänen im Wolframiegel unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit entsteht blauschwarzes LaJ<sub>2</sub> (Fp 820 °C). Auf die gleiche Weise läßt sich CeJ<sub>2</sub> darstellen, das bei 799 °C im Gleichgewicht mit geschmolzenem Ce-Metall und einer Schmelze der Zusammensetzung CeJ<sub>2,09</sub> steht. Die beiden Dijodide zeigen metallische Leitfähigkeit. Demnach dürfte in den Verbindungen das positiv dreiwertige Metallion neben freien Elektronen vorliegen, etwa gemäß den Formeln La<sup>3+e-(J-)</sup><sub>2</sub> und Ce<sup>3+e-(J-)</sup><sub>2</sub>. (J. inorgan. nucl. Chem. 17, 176 [1961]). —W. (Rd 749)

**Bis-(2,2'-dipyridyl)-benzol-chrom(I)-jodid** (I) und die entsprechende Diphenylverbindung (II) stellte M. Tsutsui aus Phenylmagnesiumbromid, CrCl<sub>3</sub> und 2,2'-Dipyridyl (Molverhältnis 2:1:2) dar. Pyrolyse ergab Benzol bzw. Biphenyl. Die Möglichkeit einer



$\pi$ -Bindung zwischen einem aromatischen Ring und einem vier Stickstoff-Liganden tragenden Metallatom ist vor allem im Hinblick auf Naturstoffe wie Metalloporphyrine oder Vitamin B<sub>12</sub> interessant. (139. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 29 M, 81). —Ko. (Rd 701)

**Maßanalytische Bestimmungen** über die Ermittlung der Pufferkapazität machen es möglich, wie J. Glickstein und B. Hunter mitteilen, auch dann Gemische von schwachen Säuren oder Basen zu analysieren, wenn die Ermittlung der einzelnen Titrationsendpunkte auf Schwierigkeiten stößt. Wenn man den pH-Wert als Funktion des verbrauchten Volumens Q an Maßflüssigkeit aufgenommen hat, erhält man durch Bildung der Quotienten dQ/dpH die Pufferkapazität. Trägt man nun dQ/dpH gegen den pH auf, so erhält man eine Kurve, die jeweils beim pK-Wert einer titrierten schwachen Säure bzw. Base ein Maximum aufweist. Die Höhe des Maximums ist der Konzentration des titrierten Stoffes proportional und kann deshalb zu seiner quantitativen Bestimmung verwendet werden. Da die Messung beim pK-Wert, also nach Neutralisation der Hälfte des zu titrierenden Stoffes im Maximum der Pufferkapazität vorgenommen wird, ist der störende Einfluß von Stoffen mit anderen pK-Werten kleiner als wenn zur Mengenbestimmung der Titrationsendpunkt benutzt wird. Experimentell arbeitet man so, daß die Menge  $\Delta Q$  bestimmt wird, die ein bestimmtes  $\Delta pH$  verursacht. Der Unterschied zwischen  $\Delta Q/\Delta pH$  und  $dQ/dpH$  ist nur gering, wenn  $\Delta pH$  etwa gleich 0,1 gewählt wird. (139. Meeting Amer. chem. Soc. März 1961, 6 B 18). —Bd. (Rd 735)

**Spuren von Schwefel in hochreinem Selen** bestimmte M. Miyamoto. Die Probe wird durch Salpetersäure oxydiert und auf eine Anionenaustauscher-Säule gegeben. Selenige Säure wird durch 0,1 n HCl eluiert, anschließend eluiert man Sulfat mit 1 n HCl. Man behandelt die Lösung mit einer Bariumchromat-Suspension und bestimmt freigesetztes Chromat spektralphotometrisch mit Diphenylcarbazid. Bis 0,5 ppm Schwefel lassen sich erfassen. (Japan Analyst 10, 211 [1961]). —Ko. (Rd 746)