

daß ein binäres System monovariant ist. Bei isothermer Destillation bleiben also die Konzentrationen von Schmelze und Dampf unverändert, während das Mengenverhältnis von Schmelze zu Bodenkörper fortwährend abnimmt. Für die Schmelze kann man einen Trennfaktor in der Nähe von 1 annehmen, der Dampf hat also die gleiche Zusammensetzung wie die Schmelze. Bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung ist die Destillation nach Verbrauch der Schmelze beendet, die Hauptkomponente bleibt als reiner Bodenkörper zurück. Dieses Verfahren¹⁾ ist besonders dann vorteilhaft, wenn die Trennung von Schmelze und Bodenkörper im Ausfrierverfahren bei relativ reinen Gemischen nur unvollständig gelingt.

Bei Annahme idealen Verhaltens der flüssigen Phasen kann der Siedeverlauf auch für Vielkomponentensysteme in einfacher Weise durch ein System von Differentialgleichungen beschrieben werden, dessen Lösung die Berechnung der minimalen Destillatmenge als Vielfaches der Ausgangsverunreinigung gestattet. Bei Drei- und Mehr-Komponentensystemen, die nicht mehr der Bedingung der Monovarianz unterliegen, ist der Destillationsverlauf dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Verunreinigungen zwar verschieden schnell abdestillieren, daß das Destillationsende aber für alle Komponenten gleichzeitig erreicht wird. Es tritt also keine stufenweise Konzentrationsänderung ein. Isomeren-Gemische von Xylenen, Xylenolen, Kresolen, Nitrobenzolen konnten mit hoher Ausbeute und Reinheit (>99,95 %) gewonnen werden. Aus p-Xylol kann z.B. auch das viel höher siedende Mesitylen als Destillat abgetrennt werden. Wegen der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung ist es zweckmäßig, den Bodenkörper gegen Destillationsende kurzzeitig aufzuschmelzen und wieder einzufrieren, um die eingeschlossenen Schmelzanteile wieder ins Gleichgewicht zu setzen.

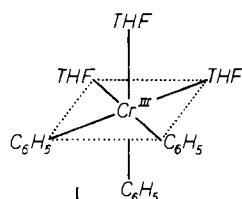
Aus den thermodynamischen Daten der beteiligten Komponenten kann die optimale Arbeitstemperatur berechnet werden: Zur rationellen Ausführung des Verfahrens ist es erforderlich, daß die Komponenten unterhalb des Schmelzpunktes der Hauptkomponenten noch genügend hohen Dampfdruck besitzen. In der Regel ist es auch notwendig, im Vakuum zu destillieren. Andererseits wird das Mengenverhältnis von Schmelze und Bodenkörper mit abnehmender Temperatur günstiger. Der relativ kleine Durchsatz der Vakuumdestillation gegenüber der Kolonnendestillation wird z.T. durch den Verzicht auf Rücklauf kompensiert; darüber hinaus braucht nur ein bestimmtes Vielfaches der Ausgangsverunreinigungen über die Dampfphase transportiert zu werden, während die Hauptkomponente mit hoher Reinheit als Rückstand verbleibt. [VB 496]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 10. Mai 1961

H. ZEISS, Zürich: Synthesen unter Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen.

Die Darstellung des Triphenyl-chrom(III) in Form seines Tri-tetrahydrofuranats, $(C_6H_5)_3Cr\cdot 3THF$ (I) (THF = Tetrahydrofuran) war Ausgangspunkt für einen neuen Synthese-Typ, der Koordinationssynthese genannt werden soll. Die Tetrahydrofuran-Liganden lassen sich abspalten, wobei die Triphenylchrom-Struktur in einen π -Komplex umgelagert wird, oder durch andere



Liganden ersetzen. Es wurde versucht, π -Elektronensysteme in den Komplex einzuführen, die nicht nur als substituierende Liganden fungieren, sondern innerhalb des Koordinationskomplexes weiter reagieren sollten. Beispielsweise wurden Acetylen-Systeme zur Substitution der Tetrahydrofuran-Liganden im Triphenylchrom(III)-tri-tetrahydrofuranat verwendet. Die nunmehr in dem oktaedrischen Komplex koordinierten Acetylen-Moleküle kondensieren weiter zu cyclischen Systemen.

Organochrom-Verbindungen reagieren mit Acetylenen zu Benzolen, Naphthalinen, Phenanthrenen, Anthracenen, Styrolen, Cyclopentadienen und π -Komplexen. Mit Kohlenmonoxid entstehen Carbonyl-Verbindungen und Chrom(0)-hexacarbonyl. Organokobalt(II) zeichnet sich besonders durch seine Fähigkeit aus, 2-Butin zu trimerisieren, wobei die katalytische Wirksamkeit mit

¹⁾ DBP. 1014995 (1955).

der Butin-Konzentration rasch ansteigt. Organonickel(II) ist gegen Änderungen der stöchiometrischen Konzentration von Diphenyl-acetylen sehr empfindlich; es entstehen Hexaphenylbenzol und Organonickel-Polymeren.

Die Synthesen verlaufen über sehr reaktionsfähige Komplex-Zwischenstufen, darunter Cyclobutadien-Komplexe, und bieten daher viele Möglichkeiten zur Synthese bekannter und unbekannter Verbindungen durch Verwendung reiner oder gemischter Liganden. Die Grenzen dieser allgemeinen Methode zum Aufbau von Molekülen mit Hilfe der Koordinationsfähigkeit der Übergangsmetalle sind bisher nicht zu übersehen. Die bisherigen Beispiele derartiger Synthesen lassen weitere Erfolge erwarten. [VB 504]

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg

10. Juli 1961

S. G. RUDSTAM, Genf: Kernspaltung mit Teilchen hoher Energie.

Bei der Wechselwirkung zwischen Teilchen hoher Energie und schweren Elementen entsteht primär eine Vielzahl angeregter Kerne mit einer in weiten Bereichen variierenden Anregungsenergie. Diese Kerne reagieren unter Spaltung oder unter Neutronenverdampfung weiter. Eine Analyse der Versuchsergebnisse zeigt, daß das Verhältnis von Spaltungswahrscheinlichkeit zur Wahrscheinlichkeit der Neutronenverdampfung von dem jeweiligen Element abhängt; es steigt mit der Ordnungszahl an und nimmt für ein bestimmtes Element mit steigender Massenzahl ab. Die Abhängigkeit von der Anregungsenergie ist nicht eindeutig; es scheint, daß das Verhältnis Spaltung/Neutronenverdampfung von der Anregungsenergie weitgehend unabhängig ist.

Die Massenverteilung der durch Spaltung schwerer Elemente erhaltenen Produkte beweist das Vorliegen von zwei Spaltungstypen; der eine führt zu asymmetrischer, der andere zu symmetrischer Spaltung. Der erstere Typ ist bei niedriger Anregungsenergie wahrscheinlicher, der letztere dominiert bei hoher Anregungsenergie. Im Falle des Radiums erhält man bei der durch 11 MeV-Protonen induzierten Spaltung in der Massenverteilungskurve drei scharf getrennte Maxima. Leichtere Elemente wie Wismuth oder Blei ergeben nur eine symmetrische Spaltung. Die experimentelle Massenverteilungskurve bei der Spaltung des Urans durch 170 MeV-Protonen läßt sich durch Extrapolation der Werte für die Spaltung bei kleiner Energie berechnen.

Die Breite der Ladungsverteilung bei der Spaltung nimmt stetig zu, wenn man die Bestrahlungsenergie auf etwa 600 MeV erhöht. Bei noch höherer Energie weist die Verteilungskurve zwei Maxima auf. Der Zwischenraum zwischen den beiden Maxima nimmt mit wachsender Energie zu. Im GeV-Bereich ist dieser Effekt stark ausgeprägt.

Die primären Spaltungs-Bruchstücke besitzen eine anisotrope Winkelverteilung bezüglich der Richtung der einfallenden Partikelstrahlen. Bei niedriger Energie werden die meisten Bruchstücke in Strahlrichtung emittiert. Bei hohen Energien ist die bevorzugte Richtung dagegen die senkrecht zum Strahl. [VB 506]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 19. Juni 1961

H. CORDES, Braunschweig: Über die Struktur flüssiger Metallschmelzen.

Die Bestimmung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit sowohl der Selbstdiffusionskoeffizienten als auch des Koeffizienten der inneren Reibung an Schmelzen innerhalb der Legierungsreihe Pb-Sb ermöglicht eine Überprüfung der Gültigkeit der Stokes-Einstein'schen Beziehung beider Koeffizienten für reine Metalle und Legierungen. Während bei der Schmelz- bzw. Liquidustemperatur das Stokes-Einstein'sche Gesetz bestätigt wird, wobei ein konzentrationsunabhängiger Mikro-Reibungsfaktor auftritt, treten mit Ausnahme der Schmelzen eutektischer Zusammensetzung bei höheren Temperaturen systematische Abweichungen auf.

Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse legt in Verbindung mit anderen Untersuchungen die Vorstellung nahe, daß am Schmelzpunkt ein Zusammenbruch des Kristallgitters unter Bildung submikroskopischer geordneter Bereiche erfolgt, deren Größenverteilung eine Temperaturfunktion ist. Die Legierung eutektischer Zusammensetzung würde sich durch besondere Stabilität der Verteilung und damit der submikroskopischen Bereiche gegen Temperaturänderung auszeichnen. [VB 497]