

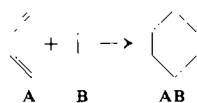
L. M. Dorfman und R. E. Bühler, Argonne (USA)

Lösungen aromatischer Verbindungen wurden mit Hilfe eines Linearbeschleunigers (15 MeV-Elektronen, gepulst; Pulsdauer 1,5 μ sec) bestrahlt, die Absorptionsspektren und Abklingkurven der auftretenden Zwischenverbindungen mit Hilfe der Blitzabsorptionsspektroskopie gemessen. Bei Bestrahlung von Benzol in Wasser unter Luftausschluß trat das Spektrum des Phenyl-Radikals ($\lambda_{\max} = 3120 \text{ \AA}$) auf. Die kinetische Analyse ergab ein Verschwinden des Phenyl-Radikals in einer bimolekularen Reaktion ($k_1 = 1,5 \cdot 10^5 \epsilon / \text{Mol} \cdot \text{sec}$; $\epsilon =$ Extinktionskoeffizient des Phenyl-Radikals). Als Reaktionsprodukt wurde Diphenyl ($G = 0,4$) isoliert. Bestrahlte man das gleiche System unter Luft, so trat neben dem Spektrum des Phenyl-Radikals, dessen Lebensdauer nun wesentlich kürzer war, auch dasjenige des OH-Radikals auf. Ferner fand man die Bildung eines zweiten Zwischenproduktes, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-OO}\cdot$, $k_2 = 5 \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$, dessen Lebensdauer wesentlich größer als die des Phenylradikals ist. Über die Weiterreaktion des $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}\cdot$ -Radikals, die schließlich zu Phenol ($G = 1,8$) führt, ist bisher nichts bekannt.

Photochemische Dien-Synthesen

G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr

Photochemische Dien-Synthesen nach:



umfassen folgende Typen:

1. Sensibilisierte und unsensibilisierte Additionen von O_2 an Diene, Acene, Furane usw.
2. Photoadditionen von o-Chinonen (A) an B = Äthylene oder SO_2 , wobei nur die von A absorbierten Quanten zu AB führen.
3. Photoaktivierung spezieller Diene (A) zur Bildung von Diels-Alder-Addukten mit Maleinsäureanhydrid (A = Anthracen).
4. Photoaktivierung spezieller dienophiler Komponenten (B) zur Addition an A. Diese bei Durochinon, substituierten cyclischen Maleinsäure-Derivaten sowie Acetylen-Derivaten aufgefundene photochemische Bildung von Diels-Alder-Addukten erwies sich der Sensibilisierung durch Benzophenon usw. zugänglich.

Die durch Benzophenon photosensibilisierten Additionen von Maleinsäureanhydrid und ähnlich reagierenden ungesättigten Verbindungen sind mannigfaltig variabel, indem durch Dimerisation oder gemischte Addition substituierte Cyclobutane oder mit Dienen auch Addukte vom Diels-Alder-Typ gebildet werden.

Dimethyl-maleinsäureanhydrid bildet unter trans-Addition Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure-bisanhydrid oder liefert mit Furan zwei Addukte. Cycloheptatrien und Cyclooctatetraen bilden mit photoaktiviertem Maleinsäureanhydrid die gleichen Diels-Alder-Addukte wie thermisch. Acetylendicarbonsäureester ließ sich ebenfalls photochemisch an Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, Benzol, Furan-Derivate usw. addieren. Naphthalin und photoaktiviertes Maleinsäureanhydrid bildeten neben dem 1,4-Diels-Alder-Addukt ein Cyclobutan-Derivat.

Die Mechanismen sämtlicher photochemischer Dien-Synthesen gehören zum rein biradikalischen Typus. Die biradikalischen Reaktionssequenzen werden zumindest bei den photosensibilisierten Additionen nach dem Prinzip der Mehrzentren-Termination abgeschlossen. Aus den hier nötigen cyclischen Anordnungen der reagierenden Zentren folgen typische chemische und sterische Selektionsmerkmale.

Kristallstrukturen von $\text{NH}_4\text{Cu}_x\text{S}_y$ -Verbindungen

G. Gattow, Göttingen

Durch Einwirkung einer $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung auf feingranuliertes Kupfer entstehen nach 2 bis 3 Monaten schwarze, metallisch glänzende Nadeln von $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ mit tetragonaler Symmetrie, die sich nach einiger Zeit in kubisches $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ zersetzen. Die Kristallstruktur wurde durch Patterson-, Fourier- und $(F_o - F_c)$ -Synthesen bestimmt. Im $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ sind neben den Resten eines aufgeweiteten Kupfergitters und eines deformierten NH_4SH -Gitters noch statistisch verteilte Cu-Atome vorhanden. Dieser neue Strukturtyp stellt ein Übergangsglied zwischen intermetallischen Phasen einerseits und salzartigen bzw. kovalenten Verbindungen andererseits dar.

Als Reaktionsprodukt einer CuSO_4 -Lösung mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ bildet sich bei 0°C rotes, instabiles NH_4CuS_4 mit nadelförmigem Habitus, das sich nach einiger Zeit in Cu_2S_7 zersetzt. Isostrukturelle Verbindungen sind MeCuS_4 mit $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{und Cs}$. Die Struktur des rhombischen NH_4CuS_4 konnte durch Minimum-Funktionen gelöst werden und zeigt das Vorliegen von S_4^{2-} -Ketten, die das Kupfer chelatartig umgeben; dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit IR- und UV-Untersuchungen.

Einfluß von Temperatur und Druck auf die Kristallstruktur Seltener Erd-Verbindungen des Typs ABO_4

V. Stubican und R. Roy, University Park, Pa. (USA)

Verbindungen des Typs $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$ ($\text{A}^{\text{III}} =$ Seltene Erde, $\text{B}^{\text{V}} = \text{Ta}, \text{V}, \text{Sb}, \text{As}$) wurden bei Temperaturen bis 1700°C und Drucken bis 10^5 atm untersucht. Bei allen Tantalaten wurde neben der monoklinen Modifikation eine tetragonale Hochtemperaturform gefunden, die isotyp mit Fergusonit ($\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$; $c/a = 1,46$) ist. Die Umwandlungstemperaturen (z.B. 1000°C für HoTaO_4) wurden röntgenographisch bestimmt. Alle Antimonate $\text{A}^{\text{III}}\text{SbO}_4$ zeigen die gleiche tetragonale Struktur. Bis zu $p = 60000 \text{ atm}$ wurden keine weiteren Formen beobachtet. Die meisten Verbindungen $\text{A}^{\text{III}}\text{AsO}_4$ und $\text{A}^{\text{III}}\text{VO}_4$ kristallisieren wie Xenotim (YPO_4 ; $c/a = 0,87$) tetragonal. Unter Druck ($20000\text{--}70000 \text{ atm}$) tritt dagegen der Scheelit-Typ (CaWO_4 ; $c/a = 2,16$; tetragonal) auf. In der Reihe La--Cp weist der bei 500°C zur Umwandlung notwendige Druck ein deutliches Minimum bei der Tb-, Dy- und Ho-Verbindung auf.

Diffusion in Glas

R. H. Doremus, Schenectady (USA)

Diffusionsvorgänge in nicht kristallinen Silicaten sind von erheblicher praktischer Bedeutung für die elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsfestigkeit, Durchlässigkeit von Gasen, Entglasungsgeschwindigkeit, Entgasung von Glasschmelzen u. a. Folgende Untersuchungsmethoden kommen in Betracht: Messung von Gasdurchlässigkeiten (aus denen sowohl Diffusionskoeffizienten als auch Löslichkeiten über einen großen Temperaturbereich bestimmt werden können), Bestimmung des Konzentrationsprofils (z.B. bei Verwendung radioaktiver Tracer mit Hilfe einer „Schichtentechnik“), Isotopenaustausch mit Sauerstoff, die „Kapillarmethode“ für Glasschmelzen usw.

Vortr. unterschied drei Arten von Transportvorgängen:

- (a) molekulare Diffusion: $\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{Au}(?)$; Aktivierungsenergien 5 bis 50 kcal/Mol . Die Isotopeneffekte entsprechen etwa der Wurzel aus dem umgekehrten Verhältnis der Massen: ^3He diffundiert in Kieselglas bei 525°C 1,12mal schneller als ^4He , ^{20}Ne zwischen 440 und 980°C 1,06mal schneller als ^{22}Ne .