

H. Kronbach und J. Barthel, Luxemburg, berichteten von den Folgen eines Dammbruches, bei dem innerhalb 30 min etwa 10000 m³ phenol-haltiges Abwasser (800–1000 mg/l Phenol-Verbindungen und 140–160 g/l Sulfate) in einen Bach flossen. Die Flutwelle im 36 km langen Bach wurde beobachtet und an 9 Punkten wurden Wasserproben gezogen. Es ließen sich drei Zonen abgrenzen: Auf den ersten 9 km wurde bei über 10 mg/l Phenol und 90–100 % Sauerstoff-Mangel die gesamte Fauna und Flora des Baches vernichtet. Während der folgenden 10 km sank der Phenol-Gehalt von 10 auf 3 mg/l, das Sauerstoff-Defizit von 90 auf 50 %. Außer den Lachsen wurde kein Teil der ständigen Fauna geschädigt. Auch der Schaden an der Wasserflora war hier sehr gering. Auf den letzten 17 km sanken die Werte weiter ab. An Fauna und Flora des Baches ließ sich kein Schaden mehr feststellen. Die Untersuchung zeigt, daß der biochemische Abbau der Phenole unter Naturbedingungen sehr rasch und nach denselben Gesetzen verläuft, wie der Abbau der organischen Substanzen in kommunalen Abwässern.

Düngemittel im Ablauf von Kläranlagen sind unerwünscht. Methoden zur Beseitigung von Phosphor und Stickstoff aus gereinigtem Abwasser prüfte daher *G. A. Rohlich*, Wisconsin, Madison (USA). Koagulantien zeigten zur Entfernung der Phosphor-Verbindungen unterschiedliche Anforderungen an Konzentration und sonstige Flockungsbedingungen. Mit Aluminium als Koagulant wurde ein spezieller Kreisprozeß entwickelt. Anorganischer Stickstoff ließ sich als Ammonium durch Ausblasen mit Luft in einer Füllkörpersäule entfernen.

Nach *W. Stumm*, Cambridge (USA), hängt es sehr von der Abwasserzusammensetzung ab, wieviel Stickstoff man mit Hilfe von Algen aus einem Abwasser herausholen kann. Durch aerobischbiologische Behandlung läßt sich nicht mehr als 20–50 % des Stickstoff- und Phosphor-Gehaltes mineralisieren. Entscheidend ist das Verhältnis Kohlenstoff:Stickstoff:Phosphor. Die Algen benötigen den Phosphor in Spuren (1 mg P für 75 mg organische Substanz). Phosphor läßt sich durch Fällen mit Metallionen entfernen. Eine kontinuierliche Koagulation mit Fe³⁺ oder Al³⁺ ist technisch möglich. So wurden in einer Anlage 85 % des P-Gehaltes durch Zugabe von 10 mg/l Fe³⁺ entfernt.

Für die Praxis ergibt sich daraus, daß die chemische Koagulation (mit Metallkoagulantien und Polyelektrolyten) häufiger angewendet werden sollte, da sie die Schlammflockung sehr fördert. Dadurch lassen sich die Kontaktzeiten in biologischen Reinigungsanlagen erheblich reduzieren.

Über die Entfernung biologisch resisterter Stoffe aus Abwasser durch Adsorption referierten *J. C. Morris* und *W. J. Weber*, Cambridge, Mass. (USA). Schwer abbaubare Stoffe sind u. a. einige Detergentien (Alkylbenzolsulfonate), phenolische und aromatische Verbindungen, Polyäthylenglycole, Amine, Kohlenwasserstoffe, Ketone und chlorierte Insektizide. Es besteht die zwingende Notwendigkeit, diese Substanzen auf wirtschaftliche Weise aus dem Abwasser zu entfernen. Von allen erwogenen Möglichkeiten – chemische Oxydation, Koagulation, Schaumflotation, Adsorption – erschien die Adsorption, speziell an Aktivkohle, besonders geeignet und brauchbar. Die Diskussionsredner bemängelten indessen den hohen Preis der Aktivkohle und ihre zu geringe Ausnutzungsmöglichkeit. Das Aufnahmevermögen sollte mindestens 45 % betragen, was längst nicht erreicht wird. *F. M. Middleton* (USA) berichtete, daß man die Beseitigung organischer Spurenstoffe mit Ionenaustauschmembranen versucht habe. Mit neuen Spezialmembranen hatte man gute Erfolge. Auch das Ausschäumen ist sehr weitgehend möglich. *W. Husmann*, Essen, bemerkte, daß in Westdeutschland Verfahren entwickelt wurden, um Phenole durch Adsorption aus dem Abwasser zu entfernen. Die Phenole werden mit Benzol aus der Aktivkohle herausgewaschen. Ein anderer Adsorbent wurde in der Feinkohle gefunden. Filterung über Feinkohle ergab einen Restphenolgehalt von 10 % der Eingangsmenge. Der Niers-Verband hat ein Verfahren entwickelt, bei dem der Farbstoff in Färbereiabwässern an Eisenhydroxyd-Flocken in statu nascendi gebunden und so das Wasser entfärbt wird.

Das **Schlammproblem** macht immer mehr Sorgen. Besonders trifft dies auf die Kläranlagen der Großstädte zu. *J. D. Swanwick*, Stevenage (UK) berichtete über Schlammbehandlung und Schlammverwässerung. Bei Untersuchungen über die Filtrierbarkeit von Schlämmen verschiedener Herkunft stieß man auf wichtige Parameter in der Behandlung und Entwässerung des Schlammes. Von merklichem Einfluß auf die Entwässerungseigenschaften sind: die Führung der anaeroben Faulung, die Zugabe von Koagulantien, die Geschwindigkeit der Schlammrührer, die Tiefe der Trockenbeete, die Art der Abdeckung, die Verdünnung mit Filtrat. *E. Hurwitz* (USA) wies auf zwei Möglichkeiten der Schlammverarbeitung hin: 1. Eine Verbesserung der Filtrationseigenschaften bringen die Polyelektrolyte (Polyamide). 2. Eine besondere Art der Schlammverarbeitung verspricht die Naßverbrennung zu werden, die Oxydation der organischen Substanz unter erhöhtem Druck und erhöhte Temperatur in wäßriger Phase. *A. A. Kalinske* (USA) erwähnte ein durch Heißluft erwärmtes Sandwirbelbett. Organischer Schlamm wird hinzugepumpt, trocknet und verbrennt auf dem heißen Sandbett. *W. Bischofsberger* (BRD) wies auf die Vernichtung des Emscher-Schlammes (viel Kohle) im Kraftwerk Essen-Karnap hin. Außerdem berichtete er von Versuchen zur Schlammvergasung. Dazu wurde ein Generator von Klöckner-Humboldt mit täglich 4–24 t briekettiertem Schlamm gefahren. Eine andere Apparatur entwickelte die Lurgi als Wirbelkammer für 75–500 t Schlamm pro Tag.

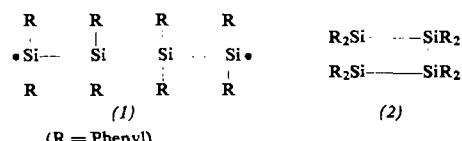
Nach *L. Mendoza*, Neapel, laufen in Neapel seit vier Jahren Versuche, das dortige Abwasser mit Meerwasser (1:3) zu mischen und dann einer Elektrolyse zu unterwerfen. Hierzu benutzte man die bekannten Hypochlorit-Zellen mit senkrechten Elektroden und später Zellen mit horizontalen Elektroden. Zur Reinigung des Abwassers werden zwei Effekte ausgenutzt. Bei der Elektrolyse des Meersalzes wird Chlor frei, welches die Keime abtötet (keine Faulung) und oxydierend auf die organische Substanz einwirkt. Das ebenfalls freigesetzte Magnesium bildet Hydroxyd-Flocken, die adsorptiv-klärend wirken. Bei einem Stromaufwand von 0,3 kWh/m³ Rohwasser soll ein klares Abwasser mit 3 mg/l Chlor ins Meer abfließen. [VB 642]

Studies on Cyclic Polysilicon Chemistry

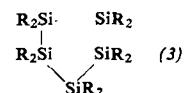
H. Gilman, Ames, Iowa (USA)

GDCh-Ortsverband Heidelberg am 5. Oktober 1962

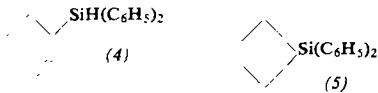
Die Reaktion von Cl₂Si(C₆H₅)₂ mit Natrium, entweder ohne Lösungsmittel oder in Toluol bzw. Xylool (*F. S. Kipping* 1921/27), führt zu drei Verbindungen, deren Struktur unbekannt ist. Für eine dieser Verbindungen diskutierte *Kipping* auf Grund ihrer ungewöhnlichen Reaktivität mit organischen Halogenverbindungen (z. B. symm.-Tetrachloräthan, wobei Chlor an den Kettenenden angelagert wird) Formel (1). Es gibt keinen Hinweis für die Ansicht, daß (1) als Diradikal zu betrachten ist. (1) ist vielmehr als viergliedriger Si-Ring (2) aufzufassen, dessen Spannung die leichte Aufspaltung mit halogenliefernden Verbindungen bedingt.



Auch für die zweite Verbindung läßt sich eine ringsförmige Struktur annehmen, allerdings waren Molekulargewichtsbestimmungen mehrdeutig. Die 1961 von *Glover* und *Stanley* herangezogene ebulliometrische Methode deutete auf fünf SiR₂-Einheiten. Chemische Untersuchungen des Vortr. be-



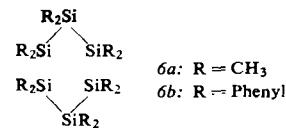
stätigten den 5-Ring (3). Die Umsetzung mit Lithiummethyl führte zu $H_3C(SiR_2)_5Li$, in dem mit Trimethylphosphat das Metallatom durch die Methylgruppe ersetzt werden kann. Hinsichtlich der Bildungsweise der Siliciumringe sind nur Vermutungen möglich. Die naheliegendste wäre das Auftreten der carbenanalogen Verbindung Diphenylsilylen. Die Umsetzung des Cl_2SiR_2 mit Lithium in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Cyclohexen liefert zwischen 8 und 12% (4),



welches jedoch nicht durch Umlagerung von primär gebildetem (5), sondern aus dem im Cyclohexen enthaltenen Peroxyd entsteht. Es gibt demnach zur Zeit keinen eindeutigen Beweis für das Auftreten von Diphenylsilylen.

Die Struktur der dritten Verbindung, einer bei 500–502°C unter Zersetzung schmelzenden Substanz, ließ sich nicht ein-

deutig bestimmen. Sie reagiert nicht mit Halogenen, Quecksilber(II)-halogeniden oder symm.-Tetrachloräthan. Die Umsetzung mit Lithium und dann mit Trimethylphosphat lieferte 56% $\text{CH}_3\text{—}(\text{SiR}_2)_3\text{—}\text{CH}_3$ neben 15% $\text{CH}_3\text{—}(\text{SiR}_2)_2\text{—}\text{CH}_3$, sodass es sich um einen entsprechenden dreigliedrigen Ring handeln könnte. Die der Kippingschen Reaktion analoge, von C. A. Burkhard 1949 beschriebene Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ mit Natrium führte jedoch (neben einem Polymeren der Struktur $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{55}$) zu dem cyclischen Hexameren (6a)

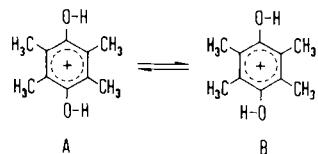


Die Ergebnisse der chemischen Umsetzung der dritten Verbindung wären auch mit der analogen Struktur (6b) vereinbar, so daß diese wohl vorerst als die wahrscheinlichste anzusehen ist. [VB 645]

RUNDSCHAU

Die magnetische Suszeptibilität von flüssigem Schwefel wurde von *J. A. Poulis, C. H. Massen und P. van der Leeden* in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Gleichgewichte zwischen S₈-Ringen und S_n-Ketten in der Schmelze ziehen, da Ringe und Ketten verschiedene diamagnetische Suszeptibilitäten besitzen und die Schwefel-Atome an den Kettenenden noch einen paramagnetischen Anteil zur Suszeptibilität beisteuern. Es wird ein Wert von 33,4 kcal/Mol für die Dissoziationsenthalpie einer S_n-Kette in zwei kürzere Ketten angegeben. / Trans. Faraday Soc. 58, 474 (1962) / - Hz. [Rd 344]

Auf eine cis-trans-Isomerie im Durosemichinon-Kation schließen J. R. Bolton und A. Carrington aus temperatur- und lösungsmittelabhängigen Linienbreiten der Hyperfeinstrukturkomponenten im Elektronenspektrum dieses Radikals.



kals. Der Rotationsübergang zwischen den Isomeren A und B ist gehemmt, seine Frequenz liegt in der gleichen Größenordnung wie der Frequenzabstand zweier benachbarter Hyperfeinstrukturkomponenten. / Molecular Physics 5, 161 (1962) / -Hz. [Rd 345]

Den Einbau von Dichlorcarben in alkylketten-substituierte Aromaten beobachtete erstmals *E. K. Fields*. Die Reaktionsprodukte wurden durch Analyse, IR-, KMR- und Massenspektrum identifiziert. Beispiele:

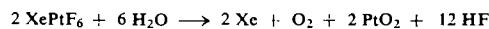
Äthylbenzol → β,β-Dichlor-isopropylbenzol;

Cumol → β,β-Dichlor-tert. butylbenzol;

Diphenylmethan → 1.1-Diphenyl-2.2-dichloräthan.

Die Reaktionen verlaufen in Ausbeuten zwischen 17 und 39 %. CCl_2 wurde durch thermische Zersetzung von Na-trichloracetat erhalten (CCl_2 aus Chloroform und Na-methylat verringerte die Ausbeute). / J. Amer. chem. Soc. 84, 1744 (1962) / -Gä. [Rd 351]

Eine ionisch gebaute Charge-Transfer-Verbindung des Xenons entsteht nach *N. Bartlett*, wenn man Xenon mit Platinhexafluorid-Dampf behandelt. Dabci bildet sich eine feste, orange-farbene 1:1-Verbindung XePtF_6 , die in CCl_4 unlöslich und bei Zimmertemperatur praktisch nicht flüchtig ist. Im Hochvakuum sublimiert die Substanz. Mit Wasser erfolgt Hydrolyse:



Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218 / -Ko. [Rd 335]

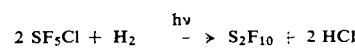
Gute Ausbeuten an Schwefelchlorid-pentafluorid, SF_5Cl , erhält man nach neuen Methoden von *F. Nyman und H. L. Roberts*: 1. Läßt man ClF_3 (verd. mit N_2) über Schwefel strömen, so entstehen bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 2,7 und 17,5 l/h Gemische aus SF_4 , SF_5Cl und Schwefelchloriden, die steigende Mengen (bis 30%) SF_5Cl enthalten. Unterhalb 2,7 l/h ClF_3 entsteht kein SF_5Cl , dafür sind die Ausbeuten an SF_4 hoch. Oberhalb 17,5 l/h ClF_3 sinkt die Ausbeute an SF_5Cl wieder, da nunmehr zunehmend SF_6 gebildet wird. 2. SF_4 (z.B. aus Schwefel und ClF_3 wie unter 1. erhalten) reagiert bei $180^\circ C$ mit ClF_3 zu SF_5Cl und SF_6 .



3. Noch günstiger lässt man SF_4 mit ClF (aus ClF_3 und Cl_2) bei 350°C reagieren:



Durch photochemische Hydrierung des SF_5Cl lässt sich nach



Dischwefeldecafluorid in guter Ausbeute gewinnen. / J. chem. Soc. (London) 1962, 3180, 3183 / -Ko. [Rd 353]

Eine photoinduzierte Bindung von Fluorescein-Farbstoffen an Zinkoxyd fanden G. Oster und M. Wasserman. 2'.4'.5'.7'-Tetrajod-3.4.5.6-tetrachlor-fluorescein (Rose bengal) und andere Fluorescein-Derivate werden in der Dunkelheit nicht von ZnO adsorbiert, während bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 520 \text{ m}\mu$) Adsorption beobachtet wird. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt $1,2 \cdot 10^{-4}$, ihre Geschwindigkeit ist bis zu einer ZnO-Partikelkonzentration von $1,5 \text{ mg}/\text{ml}$ der ZnO-Menge proportional, darüber wird sie von der ZnO-Menge unabhängig. Spuren KJ oder p-Phenylenediamin hemmen die Reaktion. Bestrahlung mit UV-Licht ($365 \text{ m}\mu$) ergab