

XX. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie, Moskau 1965

Vom 12. bis 18. Juli 1965 fanden sich in Moskau mehr als 4000 Naturwissenschaftler zum 20. IUPAC-Kongreß zusammen. In über 650 Haupt- und Kurzvorträgen wurden die Themen Kosmochemie, anorganische Chemie, analytische Chemie, Strahlenchemie, physikalische Chemie der Oberflächen und disperser Systeme sowie Grundlagen der chemischen Technologie behandelt. Ein internationales Symposium galt den Eigenschaften und der Anwendung von Tief temperatur-Plasmen.

Auf eine Auswahl der den Chemiker interessierenden Beiträge sei eingegangen:

Im Hinblick auf das 3. Internationale Fluorsymposium im August wurde zur Chemie des Fluors nur von wenigen Fachvertretern vorgetragen. *N. Bartlett* (Vancouver, Canada) konnte durch Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigen, daß „ PdF_3 “ als $\text{Pd}^{2+}[\text{PdF}_6]^{2-}$ aufzufassen ist. Das komplexe Anion läßt sich isomorph durch $[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$ und $[\text{PtF}_6]^{2-}$ ersetzen. Über Fortschritte in der Chemie der Edelgase berichtete *J. G. Malm* (Argonne, Ill., USA). Lösungen von XeF_6 können im alkalischen Medium mit Ozon zu Perxenaten mit Xe(VIII) oxydiert werden, die ihrerseits in saurer Lösung extreme Oxydationsmittel darstellen. Durch thermische Zersetzung von Si_2F_6 oder durch Reaktion von Si mit SiF_4 gelang es *M. Schmeißer* (Aachen), das bisher nur aus Transportexperimenten bekannte SiF_2 als unterhalb -80°C monomere Verbindung zu isolieren, die leicht zu einem weißen Festkörper (SiF_2) $_\infty$ polymerisiert. *R. Hoppe* (Münster) erhielt ternäre Fluoride hoher Reinheit durch Fluorieren definierter metallischer Phasen, z. B. NaTlF_4 aus NaTl .

Viele Beiträge galten der Synthese neuer anorganischer Verbindungen. Durch thermischen Abbau von Perjodaten gelang es *M. Dratovsky* (Prag, CSSR), Jodate mit J(VI) herzustellen, z. B. Na_2JO_4 . In wäßriger Lösung disproportioniert JO_4^{2-} in JO_3^- und JO_4^- ; im kristallisierten Zustand weisen diese Jodate(VI) den zu erwartenden Paramagnetismus von 1,7 B.M. auf. Mit Hilfe von Transportexperimenten stellte *A. W. Nowoselowa* (Moskau, UdSSR) im Temperaturgefälle von 1200 auf 1000 °C Be_2SiO_4 -Einkristalle her, wobei die gasförmigen Stoffe NaBeF_3 , SiOF_2 , SiF_4 und NaF am Transport beteiligt sind, wie IR- und massenspektroskopisch geklärt wurde. Die Hydrothermalsynthese von BaMnO_3 gelang *A. N. Christensen* (Aarhus, Dänemark) aus frisch gefälltem $\delta\text{-MnO}_{1,8}$ in 0,4 M Ba(OH)_2 -Aufschämmung bei 200 bis 330 °C unter Sauerstoffdruck (40 bis 600 atm) in einem mit einer Goldfolie ausgekleideten Stahlautoklaven. *W. Gerrard* (London, Großbritannien) berichtete über die Synthese anorganischer Polymerer vom Typ $(-\text{O}-\text{PO(OR)}-\text{O}-\text{SiCl}_2-)_n$, die aus SiCl_4 und OP(OR) , unter Abspaltung von RCl zugänglich sind. Unter Verwendung des Verdünnungsprinzips und bei Ausschluß von Licht konnten *M. Schmidt* und *E. Wilhelm* (Marburg) aus H_2S und S_2Cl_2 die ringförmigen Schwefel-Spezies S_6 , S_{10} und S_{12} gewinnen, eine Reaktion, die auch zur Darstellung von S_7 , S_9 und S_{11} geeignet scheint. *K. Dehnicek* und *J. Strähle* (Stuttgart) fanden, daß sich die durch Reaktion mit ClN_3 zugänglichen Azidchloride MoCl_5N_3 und WCl_5N_3 unter Abspaltung von N_2 und Cl_2 zersetzen, wobei die Nitridchloride MoNCl_3 und WNCl_3 entstehen, die Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen enthalten. VCl_4N_3 hingegen spaltet nur N_2 ab und geht in leicht flüchtiges, monomeres $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ über. Die thermische Zersetzung von Diarylboraziden führt bei 180°C nach *P. I. Paetzold* (München) zu den extrem sauerstoffempfindlichen, aber thermisch beständigen dimeren Diarylborazinen (ArN-BAr_2). Der BN-Vierring entspricht in seinem Verhalten in mancher Hinsicht dem Cyclobutadien-Ring. Eine ausbaufähige Methode zur Darstellung ternärer Oxyde stellte *C. C. Addison*

(Nottingham, Großbritannien) vor, der Metalloxyde wie TiO_2 und MoO_3 mit elementarem Natrium in großem Überschuß bei 100 bis 600°C umsetzte; dabei entstehen z. B. Na_2TiO_2 und Na_2MoO_3 . Überschüssiges Natrium, das als Reaktionsmedium dient, wird nach der Umsetzung im Vakuum abdestilliert.

Mannigfaltiges Interesse fanden Probleme der Halbleiterchemie. Nach *H. Krebs* (Stuttgart) erlauben zwei Faktoren ein tieferes Verständnis der Eigenschaften von Halbleitern: Die Lokalisierung von Valenzelektronen am Atom mit der größeren effektiven Kernladung sowie die Delokalisierung infolge Eigenfunktionen, die Maxima in mehreren Richtungen haben und damit ein kontinuierliches Bindungssystem im Kristallverband ermöglichen. *A. A. Wypolin* (Leningrad, UdSSR) untersuchte Verbindungen vom Typ $\text{Al}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2$, z. B. CdSiP_2 und ZnSiAs_2 , bezüglich ihrer Halbleitereigenschaften im Zusammenhang mit ihrer Struktur. Durch Festkörperreaktion erhielten *B. Reuter* und *K. Hardel* (Berlin) die ternären Verbindungen Ag_3SBr und Ag_3SJ , die im Anti-Perowskitgitter kristallisieren. Der Stromtransport wird fast ausschließlich von Ag^+ -Ionen besorgt, die über Kationen-Leerstellen wandern.

Nach *J. Flahaut* (Paris, Frankreich) entstehen Sulfide der Seltenen Erden vom Typ M_5S_7 ($\text{M} = \text{Dy}$ bis Tm) durch thermischen Abbau der normalen Sulfide M_2S_3 bei 1700°C im Vakuum. Diese Verbindungen sind monoklin, isomorph, paramagnetisch und weisen Halbleitereigenschaften auf. Ternäre Sulfide mit Halbleitereigenschaften vom Typ BaTiS_3 oder BaZrSe_3 stellte *L. A. Aslanow* (UdSSR) dar. Die Verbindungen sind isotyp mit $\text{LiJ}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Im Zusammenhang mit Elektronenstruktur und periodischen Eigenschaften der Elemente wurde von *N. S. Achmetow* und *G. S. Wosdwyshensky* (Kasan, UdSSR) aus theoretischen und praktischen Gründen vorgeschlagen, die Nullte Gruppe des Periodensystems in die 8. Gruppe mit einzubeziehen und die Triaden der Fe-, Co- und Ni-Gruppe jeweils auf Lücke zwischen Ar und Kr, Kr und Xe sowie Xe und Rn zu stellen. Mit der Theorie und Anwendung der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie befaßten sich nur wenige Vorträge. Die Zusammenhänge zwischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten einerseits und Parametern wie Elektronegativität, Bindungsenergie, Elektronenaffinität, Ionisierungspotential usw. andererseits, sind theoretisch noch immer nicht quantitativ erfaßbar. *G. F. Svatos* (Saint Louis, Missouri, USA) versuchte, die chemische Abschirmung und die Spinkopplung als Funktion der ionischen und covalenten Anteile zur Bindungsenergie zu behandeln.

Mit Ionenpaar-Effekten bei den symmetrischen Ionen $[\text{B}(\text{CH}_3)_4]^-$, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]^-$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$, $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]^+$, $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ und $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)_4-n]^+$ beschäftigte sich *R. J. Chuck* (London, Großbritannien). Hier ergab sich aus der Untersuchung der Linienbreiten ein enger Zusammenhang zwischen Ionen-Ionen- und Ionen-Lösungsmittel-Wechselwirkungen.

Eine neue Anwendung erfuhr die Resonanzspektroskopie bei Problemen der Gallium-Chemie. Der ^{71}Ga -Kern hat die Kernspinzahl 3/2 und eine Resonanzfrequenz von ca. 20 MHz bei einer Feldstärke von 15400 Gauss. *N. N. Greenwood* (Newcastle upon Tyne, Großbritannien) berichtete über Untersuchungen komplexer Gallium-Ionen. Wegen des im Vergleich zum magnetischen Moment des Kerns großen Quadrupolmoments können nur symmetrische Ionen studiert werden, die kein elektrisches Feld am Kernort aufweisen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind außerordentlich groß (> 1000 ppm). Erste Untersuchungen konnten u.a.

die Struktur von Gallium(II)-halogeniden als $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ beweisen. Bei der Hydrolyse von Galliumhalogeniden wurden mehrere neue Ionen gefunden.

E. Fluck (Heidelberg) benutzte ^{31}P -Resonanzspektren zur Untersuchung von Ligandenaustauschreaktionen in Phosphor-halogenid-pseudohalogenid-Systemen wie $\text{PCl}_3/\text{P}(\text{NCS})_3$, $\text{OPCl}_3/\text{OP}(\text{NCS})_3$ usw. In den meisten Fällen wurde ein statistisch-zufälliger Austausch der Halogen- bzw. Pseudohalogen-Liganden beobachtet.

B. F. Scribner (Washington, D. C., USA) gab einen Überblick über die jüngsten Fortschritte bei spektrochemischen Anregungsquellen. Die Eigenschaften chemischer Flammen sind durch neue Brenngaszusammensetzungen wesentlich verbessert worden; Zusätze organischer Lösungsmittel zu den Probenlösungen führen in vielen Fällen zu bemerkenswerten Steigerungen der Nachweisempfindlichkeiten. Elektrische Flammen wie die Hochfrequenzfackel und der Gleichstrom-Plasmastrahl haben wesentliche Vorteile gegenüber den konventionellen Anregungsquellen, so die gute Reproduzierbarkeit und die Unempfindlichkeit gegen „Matrixeffekte“. Zur Untersuchung kleiner Probeteile (wie Einschlüsse, Inhomogenitäten) hat sich die Verdampfung des Materials durch einen Laserstrahl, kombiniert mit der Anregung des Metalldampfes durch eine Funkenentladung bewährt. I. A. Voinovitch (Paris, Frankreich) berichtete, daß außer 8-Hydroxychinolin auch andere Chinolinderivate sowie Phenol und Acetylacetone die blockierende Wirkung des Aluminiums auf die Emission von Ca und Sr in der Flamme weitgehend aufheben. Aliphatische Amine und Alkohole zeigen keine oder nur eine geringe Wirkung.

S. W. Webb (London, Großbritannien) befaßte sich mit der Anwendung eines Plasmastrahles bei der Calcium-Bestimmung in Gegenwart von Elementen, welche die Bestimmung in den „klassischen“ Flammen stark stören (wie Aluminium und Phosphor). Diese Störungen durch Verdampfungsblockierung treten in dem $\approx 7500^\circ\text{K}$ heißen Plasmastrahl nicht mehr auf, was bedeutet, daß bei einer solchen Anregungsquelle die Eichkurven unabhängig von Lösungspartnern sind. Die spektralanalytische Bestimmung der Isotopen-Zusammensetzung verschiedener Substanzen diskutierte A. N. Saidel (Leningrad, UdSSR). Im allgemeinen werden Emissionsmethoden herangezogen, wobei für die im Routinebetrieb häufigen halbquantitativen Analysen keine Eichproben mit genau bekannten Isotopenhäufigkeiten benötigt werden. Bei Präzisionsanalysen unter Verwendung solcher Eichproben läßt sich mit normaler spektralanalytischer Ausrüstung im allgemeinen eine Genauigkeit von 1% rel. erreichen, in günstigen Fällen sogar bis zu 0,1%.

Spektrochemische Methoden zur Analyse stark radioaktiver Materialien beschrieb C. Feldman (Oak Ridge, Tenn., USA). Wegen der einfacheren Eichung werden im allgemeinen lösungsspektroskopische Verfahren verwendet. Zur Bestimmung von Spurenbestandteilen ist eine Abtrennung der Matrix notwendig; bei Lösungen von Kernbrennstoffen (Thorium, Uran u.a.) hat sich hierfür die Extraktion mit Phosphorsäureestern oder Aminen bewährt, bei Lösungen von Legierungen (Hauptbestandteile Fe, Cr, Ni u.a.) kann eine Elektrolyse vorteilhaft sein. Spurenverunreinigungen in Quecksilber bestimmte C. Cherrier (Antony, Frankreich) mit dem Festkörper-Massenspektrometer. Das Probematerial wird dazu bei $2 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-7}$ Torr auf -140°C abgekühlt und mit einer Gegenelektrode aus hochreinem Graphit abgefunkt. Bei einer Expositionszeit von etwa 30 min wird eine Bestimmungsempfindlichkeit von 0,5 ppm (atom.) erreicht. Auch andere Materialien, z.B. hochreine Säuren, lassen sich so analysieren.

Über die Bestimmung von geringen Gehalten Uran und Technetium in kleinen Einwaagen verschiedener Matrices durch Röntgenfluoreszenzanalyse berichtete F. Lux (München). Vorteilhaft ist eine Anordnung des Probematerials in dünner Schicht (ähnlich wie bei Präparaten für β -Strahlungsmessungen), wodurch sich für Uran eine Erfassungsgrenze von $10^{-4}\%$ ergibt. Auch bei größeren Uran- oder Technetiumgehalten

hat die Schichtmethode Vorteile gegenüber der konventionellen Lösungsanalyse.

Zur Anregung der Ramanspektren von instabilen oder lichtempfindlichen organischen Verbindungen kann nach Cagnard (Paris, Frankreich) mit Vorteil ein Laserstrahl verwendet werden. Der He-Ne-Laser emittiert eine monochromatische Strahlung bei 6328 \AA , die nicht die photochemischen Effekte konventioneller Lichtquellen zur Folge hat und außerdem ein Spektrum ohne kontinuierlichen Untergrund liefert.

Zur gaschromatographischen Analyse von Legierungen setzte R. W. Moshier (Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA) die Legierungsbestandteile (z.B. Fe, Ti, Nb, Ta, W) zu flüchtigen β -Diketon-Verbindungen um. Dies gelang entweder durch Reaktion der wasserfreien Metallchloride mit 1,1,1,5,5-Hexafluorpentandion in CCl_4 oder durch Extraktion der acetatgepufferten Probenlösung mit 1,1,1-Trifluoropentandion in Benzol, CCl_4 oder CHCl_3 . Die Lösungen der Komplexverbindungen werden dann direkt in den Gaschromatographen eingegeben.

Die Anreicherung von Spurenverunreinigungen in hochreinen Metallen durch Zonenschmelzen wurde von Sch. I. Peisulajew (Obninsk, UdSSR) näher untersucht. Bei der Übertragung dieses ursprünglich präparativen Reinigungsverfahrens auf analytische Probleme muß beachtet werden, daß durch Verdampfung oder Verschlackung von Verunreinigungen merkliche Verluste auftreten können. Die optimale Wanderungsgeschwindigkeit der geschmolzenen Zone sowie die notwendige Zahl der Durchgänge müssen von Fall zu Fall berechnet werden. Oft kann es nach K. Ueno (Fukuoka, Japan) vorteilhaft sein, das Zonenschmelzen nicht am Metall vorzunehmen, sondern dieses erst in Verbindungen umzuwandeln. Hierzu eignen sich unzersetzt schmelzende Metallchelate, besonders die Acetylacetonate.

In einem Hauptvortrag zur Strahlenchemie trug F. S. Dainton (Leeds, Großbritannien) über „Wichtige Primärzustände bei der Radiolyse fester und flüssiger Systeme“ vor. Danach ist energiereiche Strahlung heute das geeignete Mittel, um auf bequeme Weise Radikalationen, solvatisierte Elektronen und freie Radikale erzeugen und untersuchen zu können.

M. Magat (Orsay, Frankreich) berichtete über „Strahleninduzierte Polymerisationen in Festkörpern bei tiefen Temperaturen“ und M. Steinberg (Upton, N. Y., USA) gab einen Überblick über „Fortschritte auf dem Gebiet der industriellen Nutzung energiereicher Strahlen“. Zwar gibt es bis heute – abgesehen vom Kunststoffgebiet – erst einen strahleninduzierten Prozeß, nämlich die Äthylbromid-Bildung aus Äthylen und Bromwasserstoff, der industriell verwendet wird, dennoch scheint eine Reihe anderer Verfahren diskutabel zu werden. Zu ihnen gehören die Reduktion von Kohlendioxid, die Erzeugung von Stickstoffoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff und die Hydrazindarstellung aus Ammoniak.

Ein großer Teil der Vorträge beschäftigte sich mit der Radiolyse wässriger Lösungen, organischer Flüssigkeiten und Festkörpern, d.h. mit der Radiolyse polarer und unpolarer Systeme. Im Mittelpunkt der Diskussion stand das Verhalten der durch die ionisierenden Strahlen freigesetzten Elektronen. In polaren Lösungen ist das Auftreten solvatisierter Elektronen heute gesichert. Mit Hilfe von Elektronenfängern sind die Reaktionen des solvatisierten Elektrons untersucht und mit der Pulsradiolyse ihre Geschwindigkeitskonstanten gemessen worden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit reaktionsfreudigen Partnern betragen bis $10^{10}\text{ l/Mol \cdot sec}$. Besonders langsam reagiert das solvatisierte Elektron jedoch mit Wasser. Die im Augenblick kleinste gemessene Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion beträgt nach E. J. Hart und S. Gordon (Argonne, Ill., USA) 16 l/Mol \cdot sec . Die jetzt genauer bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten des Elektrons erlauben nach A. Kupperman (Pasadena, Calif., USA), das schon früher aufgestellte Diffusionsmodell für die Wasserradiolyse strenger zu überprüfen. Die Resultate zeigen, daß auch ein großer Teil der „primär“ gebildeten H-Atome (H-Radikal-Ausbeute) aus einer Reaktion von Elektronen mit Protonen herrührt.

In unpolaren Lösungsmitteln ist die Frage nach der Entstehung und der Existenz solvatisierter Elektronen noch nicht geklärt. Befunde von *G. Scholes* (Newcastle upon Tyne, Großbritannien), der zeigen konnte, daß bei der Bestrahlung von Hexan unter Zusatz von N_2O mit G-Werten von über zwei Stickstoff entsteht, deuten auf das Auftreten von Elektronen auch in unpolaren Medien hin. Zu ähnlichen Ergebnissen kam *P. J. Dyne* (Chalk River, Canada) durch Tieftemperatur-Bestrahlungen von Proben, die aus etwa 100 Å dicken Schichten aus Hexan und Tetrachlorkohlenstoff bestanden. Die Elektronen haben im gefrorenen Hexan eine Reichweite von etwa 200 Å. Mit Hilfe dieser Schichten-Technik gelang es *Dyne* darüberhinaus, Energieleitung zwischen deuteriertem und nicht-deuteriertem Hexan nachzuweisen.

Gegensätzliche Auffassungen wurden von *G. R. Freeman* (Edmonton, Canada) und *R. Schiller* (Budapest, Ungarn) über die Mechanismen vertreten, die zur Bildung solvatisierter Elektronen führen. Es handelt sich um die Frage, ob mehr das statische oder das dynamische Verhalten der Materie, d.h. die statische Dielektrizitätskonstante oder das Relaxationsverhalten, die ausschlaggebende Rolle spielt. Die Entwicklung ist hier noch im Fluß.

G. E. Adams (Northwood, Middlesex, Großbritannien) berichtete über Untersuchungen an HO_2^- , O_2^- , OH^- , O^- und O_3^- -Radikalen. Mit der Pulsradiolysetechnik gelang es, die Reaktionsgeschwindigkeiten eines Teils dieser Radikale mit organischen Substanzen in Abhängigkeit von der Moleküllstruktur zu messen. Die gleiche Technik gestattete auch, die Lage der Säure-Base-Gleichgewichte einiger Radikale zu bestimmen. So liegt nach *J. Rabani* (Jerusalem, Israel) der pK-Wert des Gleichgewichts $\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ bei 11,9 und nach *M. S. Matheson* (Argonne, Ill., USA) für das Gleichgewicht $\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$ bei $\text{pK} = 4,45$.

Ch. S. Bagdassarjan (Moskau, UdSSR) wies spektroskopisch stabile Radikalkationen nach, die auftreten, wenn Amine in organischen Gläsern γ -bestrahlt werden. Der G-Wert für die Radikalkationen-Bildung kann 3 erreichen. Damit führt in bestimmten Fällen jede primäre Ionisation zur Bildung eines Radikalkations. *G. O. Phillips* (Monmouthshire, Großbritannien) sprach über die Energieleitung bei der Bestrahlung von Kohlehydraten. Die Zersetzung der Kohlehydrate nimmt in Gegenwart von Aromaten stark ab, wie durch ESR- und Ausbeute-Messungen gezeigt werden kann. Die Natur dieses Schutzeffektes ist noch ungeklärt.

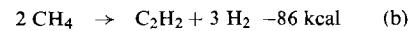
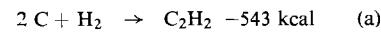
Ju. A. Kolbanowsky (Moskau, UdSSR) zeigte die Entstehung von Polycarbonsäuren bei der Polymerisation von Kohlensäure und Äthylen mit γ -bestrahlten Katalysatoren. Die Produkte (Molgewicht ≈ 3000) besitzen pro 50 Äthyleneinheiten eine Carboxylgruppe und sind in Dimethylformamid löslich. *A. J. Swallow* (Manchester, Großbritannien), in Zusammenarbeit mit *D. Hummel* (Köln), berichtete über die strahlenchemisch induzierte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Olefine, die als Kettenreaktion verlaufen kann. *D. Schulze-Frohlinde* und *F. Merger* (Karlsruhe) untersuchten den Mechanismus der strahlenchemischen Hydroxylierung von Nitrophenol. Der erste Schritt ist die außerordentlich selektiv verlaufende Anlagerung des Hydroxylradikals an den Benzolkern unter Bildung eines Cyclohexadienyl-Radikals.

W. N. Kondratjew (Moskau, Sowjetunion) gab in seinem Vortrag „Probleme bei der Untersuchung von Elementarprozessen in Tieftemperatur-Plasmen“ einen Überblick über den Stand der Theorie und der experimentellen Bestimmung von Daten folgender Prozesse: der thermischen Dissoziation von zwei- und vielatomigen Molekülen, Austauschreaktionen, der Anregung und Ionisierung von Atomen durch Elektronen, der Stoßionisation, der rekombinativen Ionisation, der elektronischen Anregung, dem elektronischen Energieübergang und dem Ladungsübergang bei Stößen von Atomen und Molekülen, der Reaktionen ionisierter Moleküle, der dissoziativen Rekombination und der assoziativen Ionisation. Die Genauigkeit zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ist zur Zeit noch ungenügend.

W. Lochte-Holtgreven (Kiel) behandelte in seinem Vortrag „einfache chemische Reaktionen in Plasmen“ die Bildung

negativer Ionen. Die Ionen H^- , C^- , N^- , O^- , Cl^- , Ca^- und Al^- konnten durch ihre kontinuierliche Strahlung nachgewiesen werden. Der bevorzugte Temperaturbereich für die Bildung dieser Ionen liegt zwischen 3000 und 8000 °K, also oberhalb von Flammtemperaturen und unterhalb von Lichtbogen-temperaturen. Durch elektrische Nachheizung von Flammen gelingt es, den gewünschten Temperaturbereich zu erreichen: man führt einer Flamme etwa noch einmal so viel elektrische Energie zu wie der Verbrennungsenergie entspricht. Reaktionsprodukte können auf verschiedene Weise aus einem Plasma isoliert werden: Durch Abkühlung eines strömenden Plasmas, durch Abkühlung der Anodenflamme eines Lichtbogens oder durch adiabatische Abkühlung bei Unterdruck. Vor allem mit der letzten Methode gelang es *Lochte-Holtgreven*, Oxyde mit einem hohen Durchsatz zu reduzieren: Preßlinge von 15 cm Länge aus Oxydpulver, Kohle und Teer, die in ein Anodenkohlerohr eingebracht waren, wurden innerhalb weniger Sekunden reduziert. Das erhaltene Metall war allerdings nicht sehr rein, da die Kohleanode teilweise zerstäubte.

M. W. Thring (London, Großbritannien) gab in seinem Vortrag „Plasma-Technik“ einen Überblick über die Möglichkeiten, ein Plasma als „kommerzielles Reaktionssystem“ zu benutzen. Er diskutierte u.a. folgende endotherme Prozesse, die zur Zeit zwar mit konventionellen Syntheseverfahren noch nicht konkurrieren können, aber möglicherweise in der Zukunft Bedeutung erlangen können, so die Darstellung von Acetylen im Plasmastrahl nach den Reaktionen (a) und (b). Man erhält

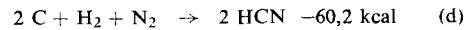


die besten Ausbeuten an Acetylen, wenn man als Trägergas Argon oder Helium benutzt. Bei einer Plasmatemperatur von 12000 °K konnten 80% Methan in Acetylen umgewandelt werden.

Dicyan entsteht nach Gleichung (c) in 15-proz. Ausbeute, bezogen auf den Kohlenstoffeinsatz in einem Stickstoff-Plasma,

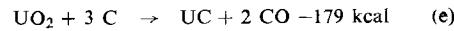


das mit der Graphitkathode reagiert. Blausäure wurde gewonnen, indem man eine Graphitkathode mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Plasma reagieren ließ. Bei Reaktion (d) wird



den 50% des Kohlenstoffs zu Blausäure und Acetylen, dem wichtigsten Nebenprodukt, umgesetzt.

Urancarbid läßt sich aus Urandioxyd und Kohlenstoff in einem 4000 bis 5000 °K heißen Plasma nach Gleichung (e)



gewinnen. Urandioxyd und Kohlenstoff bilden in diesem Fall die stabförmige Anode.

M. J. Joncich und *J. W. Vaughn* (Dekalb, Ill., USA) stellten durch „Hochtemperatur-Synthese nach der Methode der explodierenden Drähte“ Jodide, Sulfide, Halogenide und Carbide von Magnesium und Aluminium her, ferner Nitride von Magnesium, Titan, Zirkonium, Tantal und Aluminium, indem sie Drähte aus den einzelnen Metallen in Gegenwart eines Nichtmetalls (z.B. Schwefel, Jod) explodieren ließen. Die Ausbeuten betragen 20 bis 60%. Die Nitride von Eisen, Rhodium, Platin, Kupfer, Zink und Cadmium ließen sich nach diesem Verfahren nicht gewinnen. Diese Technik der Synthese binärer Komponenten bietet folgende Vorteile: Es können sehr hygrokopische Stoffe hergestellt werden; es können Verbindungen synthetisiert werden, die unter normalen Laboratoriumsbedingungen nicht entstehen, da erst bei einer Drahtexplosion die erforderliche Aktivierungsenergie vorhanden ist; die Versuchsanordnung ist unkompliziert. Weiterhin sollten zwei Aspekte beachtet werden: Die Reaktionen laufen in 100 μsec oder weniger ab; die Reaktionsprodukte werden sehr schnell auf Umgebungstemperatur abgekühlt, vor allem dann, wenn man die Reaktion in einem verflüssigten Gas ablaufen läßt.

[VB 955]