

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 Tieftemperatur-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 $\text{Xe}(\text{VIII})$ 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 $(\text{SiF}_2)_\infty$ polymerisiert. *R. Hoppe* (Münster) erhielt ternäre Fluoride hoher Reinheit durch Fluorieren definierter metallischer Phasen, z. B. NaTiF_4 aus NaTi .

Viele Beiträge galten der Synthese neuer anorganischer Verbindungen. Durch thermischen Abbau von Perjodaten gelang es *M. Dratovsky* (Prag, CSSR), Jodate mit $\text{J}(\text{VI})$ herzustellen, z. B. Na_2JO_4 . In wäßriger Lösung disproportioniert JO_2^{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. Nowosselowa* (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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Aufschlämmung 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 $(-\text{O}-\text{PO}(\text{OR})-\text{O}-\text{SiCl}_2-)_n$, die aus SiCl_4 und $\text{OP}(\text{OR})_3$ 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-Species 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. Dehnicke* 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 Diarylborazenen (ArN-BAr)₂. Der BN-Vierling 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 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$, 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 Antiperowskitgitter 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 $\text{LiF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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 Elektro-negativität, Bindungsenergie, Elektronenaffinität, Ionisierungspotential usw. andererseits, sind theoretisch noch immer nicht quantitativ erfaßbar. *G. F. Syatos* (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 $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_n(\text{CH}_3)_{4-n}]^+$ 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 $\text{Ga}[\text{GaX}_4]$ be-
weisen. Bei der Hydrolyse von Galliumhalogeniden wurden
mehrere neue Ionen gefunden.

E. Fluck (Heidelberg) benutzte ^{31}P -Resonanzspektren zur
Untersuchung von Ligandenaustauschreaktionen in Phos-
phor-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. Pseu-
dohalogen-Liganden beobachtet.

B. F. Scribner (Washington, D. C., USA) gab einen Überblick
über die jüngsten Fortschritte bei spektrochemischen Anre-
gungsquellen. Die Eigenschaften chemischer Flammen sind
durch neue Brenngaszusammensetzungen wesentlich ver-
bessert worden; Zusätze organischer Lösungsmittel zu den
Probenlösungen führen in vielen Fällen zu bemerkenswerten
Steigerungen der Nachweispfeiflichkeiten. Elektrische
Flammen wie die Hochfrequenzfackel und der Gleichstrom-
Plasmastrahl haben wesentliche Vorteile gegenüber den kon-
ventionellen Anregungsquellen, so die gute Reproduzierbar-
keit und die Unempfindlichkeit gegen „Matrixeffekte“. Zur
Untersuchung kleiner Probeteile (wie Einschlüsse, Inhomoge-
nitäten) hat sich die Verdampfung des Materials durch
einen Laserstrahl, kombiniert mit der Anregung des Metall-
dampfes durch eine Funkenentladung bewährt. I. A. Voino-
vitch (Paris, Frankreich) berichtete, daß außer 8-Hydroxy-
chinolin auch andere Chinolinderivate sowie Phenol und
Acetylaceton 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-Bestim-
mung in Gegenwart von Elementen, welche die Bestimmung
in den „klassischen“ Flammen stark stören (wie Aluminium
und Phosphor). Diese Störungen durch Verdampfungs-
blockierung treten in dem $\approx 7500^\circ\text{K}$ heißen Plasmastrahl
nicht mehr auf, was bedeutet, daß bei einer solchen Anre-
gungsquelle die Eichkurven unabhängig von Lösungspart-
nern sind. Die spektralanalytische Bestimmung der Isotopen-
Zusammensetzung verschiedener Substanzen diskutierte
A. N. Saidel (Leningrad, UdSSR). Im allgemeinen werden
Emissionsmethoden herangezogen, wobei für die im Routine-
betrieb häufigen halbquantitativen Analysen keine Eichpro-
ben mit genau bekannten Isotopenhäufigkeiten benötigt wer-
den. Bei Präzisionsanalysen unter Verwendung solcher Eich-
proben läßt sich mit normaler spektralanalytischer Aus-
rüstung im allgemeinen eine Genauigkeit von 1% rel. errei-
chen, 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 lö-
sungsspektroskopische Verfahren verwendet. Zur Bestim-
mung 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 Bestim-
mungsempfindlichkeit 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 Tech-
netium 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 -Strahlungsmessun-
gen), wodurch sich für Uran eine Erfassungsgrenze von $10^{-4}\%$
ergibt. Auch bei größeren Uran- oder Technetiumgehalten

hat die Schichtmethode Vorteile gegenüber der konventio-
nellen Lösungsanalyse.

Zur Anregung der Ramanspektren von instabilen oder licht-
empfindlichen 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 flüch-
tigen β -Diketon-Verbindungen um. Dies gelang entweder
durch Reaktion der wasserfreien Metallchloride mit
1,1,1,5,5,5-Hexafluoropentandion in CCl_4 oder durch Extrak-
tion der acetatgepufferten Probenlösung mit 1,1,1-Trifluor-
pentandion in Benzol, CCl_4 oder CHCl_3 . Die Lösungen der
Komplexverbindungen werden dann direkt in den Gaschrom-
atographen eingegeben.

Die Anreicherung von Spurenverunreinigungen in hoch-
reinen Metallen durch Zonenschmelzen wurde von Sch. I.
Peisulajew (Obninsk, UdSSR) näher untersucht. Bei der
Übertragung dieses ursprünglich präparativen Reinigungs-
verfahrens auf analytische Probleme muß beachtet werden,
daß durch Verdampfung oder Verschlackung von Verunrei-
nungen 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 umzu-
wandeln. Hierzu eignen sich unzersetzt schmelzende Metall-
chelate, 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 Radikationen, solvatisierte Elektronen und
freie Radikale erzeugen und untersuchen zu können.

M. Magat (Orsay, Frankreich) berichtete über „Strahlenindu-
zierte Polymerisationen in Festkörpern bei tiefen Tempera-
turen“ 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 strahlenindu-
zierten 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 Kohlendioxyd, die Er-
zeugung 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 Festkör-
per, d.h. mit der Radiolyse polarer und unpolarer Systeme.
Im Mittelpunkt der Diskussion stand das Verhalten der durch
die ionisierenden Strahlen freigesetzten Elektronen. In pola-
ren Lösungen ist das Auftreten solvatisierter Elektronen heute
gesichert. Mit Hilfe von Elektronenfängern sind die Reakti-
onen des solvatisierten Elektrons untersucht und mit der
Pulsradiolyse ihre Geschwindigkeitskonstanten gemessen
worden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit
reaktionsfreudigen Partnern betragen bis $10^{10} \text{ l/Mol-sec}$. Be-
sonders langsam reagiert das solvatisierte Elektron jedoch
mit Wasser. Die im Augenblick kleinste gemessene Geschwin-
digkeitskonstante für diese Reaktion beträgt nach E. J. Hart
und S. Gordon (Argonne, Ill., USA) 16 l/Mol-sec . Die jetzt
genauer bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten des Elektrons
erlauben nach A. Kupperman (Pasadena, Calif., USA), das
schon früher aufgestellte Diffusionsmodell für die Wasser-
radiolyse 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 Molekülstruktur 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 $OH + OH^- \rightleftharpoons O^- + H_2O$ bei 11,9 und nach *M. S. Matheson* (Argonne, Ill., USA) für das Gleichgewicht $HO_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^-$ bei 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.

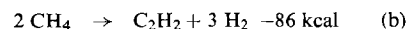
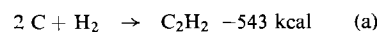
Ju. A. Kolbanowsky (Moskau, UdSSR) zeigte die Entstehung von Polycarbonsäuren bei der Polymerisation von Kohlensäure und Äthylen mit γ -bestrahlten Katalysatoren. Die Produkte (Molgewicht ≈ 3000) besitzen pro 50 Äthyleneinheiten eine Carboxylgruppe und sind in Dimethylformamid löslich. *A. J. Swallow* (Manchester, Großbritannien), in Zusammenarbeit mit *D. Hummel* (Köln), berichtete über die strahlenchemisch induzierte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Olefine, die als Kettenreaktion verlaufen kann. *D. Schulte-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 Flammentemperaturen 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

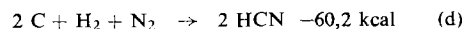


die besten Ausbeuten an Acetylen, wenn man als Trägergas Argon oder Helium benutzt. Bei einer Plasmatemperatur von 12000 °K konnten 80 % Methan in Acetylen umgewandelt werden.

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

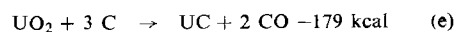


das mit der Graphitkathode reagiert. Blausäure wurde gewonnen, indem man eine Graphitkathode mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Plasma reagieren ließ. Bei Reaktion (d) wur-



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

Urancarbide 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 hygroskopische 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 μ sec 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]