

teilung im sich bewegenden Bezugssystem, während neutronenreiche Nuklide ein Maximum im Winkel von  $90^\circ$  zur Protonenstrahlrichtung zeigen.

Eine Analyse dieser Ergebnisse durch Monte-Carlo-Berechnungen unter Zugrundelegung des Zweistufenmodells<sup>[1]</sup> ergab, daß dieses Modell (entgegen früheren Annahmen) auch bei neutronenarmen Nukliden angewendet und daß eine Fragmentierung nicht bewiesen werden kann. Wahrscheinlich entstehen die neutronenarmen Produkte nach der Verdampfung vieler kleiner Teilchen aus hochangeregten Anfangskernen, während die neutronenreichen Produkte aus niedrig angeregten Anfangskernen in einem Prozeß entstehen, der der niederenergetischen Kernspaltung vergleichbar ist.

- [\*] Dr. K. Bächmann  
Lehrstuhl für Kernchemie, Technische Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 1  
Dr. J. B. Cumming  
Chemistry Department, Brookhaven National Laboratories  
Upton, L.I., N.Y. 11973 (USA)

[1] R. Serber, Physic. Rev. 72, 1114 (1947).

### Verbindungsbildung in ternären Systemen Metall(II)-oxid-Phosphor(V)-oxid-Bor(III)-oxid

Von H. Bauer<sup>[\*]</sup>

Während man viele mineralische und synthetische Boratsilikate kennt, waren Boratphosphate bis vor kurzem unbekannt. Wir haben die Verbindungsbildung in Systemen vom Typ  $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 / \text{B}_2\text{O}_3$  systematisch untersucht<sup>[1]</sup>.

In den Systemen mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  und  $\text{Cd}$  wurden Verbindungen  $6\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  gefunden, die am besten durch thermische Umsetzung von Orthophosphat,  $3\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  mit Orthoborat,  $3\text{MO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , im Molverhältnis 1:1 wenig unterhalb des Schmelzpunkts der entstehenden Verbindung dargestellt werden. Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren hexagonal mit Gitterkonstanten zwischen  $a_0 = 8,42$  und  $c_0 = 12,40 \text{ \AA}$  für die Nickel- und  $a_0 = 8,82$  und  $c_0 = 13,23 \text{ \AA}$  für die Cadmiumverbindung.

In den Systemen mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  und  $\text{Ba}$  existieren jeweils mehrere Verbindungen:

1. Isotype, hexagonal kristallisierende Verbindungen  $2\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ <sup>[2]</sup>.
2. Verbindungen von Orthophosphat und Orthoborat mit einem Homogenitätsgebiet, das sich vom Molverhältnis 1:1 aus nach der Boratseite hin ausdehnt; die Pulverdiagramme sind denen der oben erwähnten Verbindungen  $6\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  sehr ähnlich.
3. Phasen mit einem größeren Homogenitätsbereich und Apatitstruktur<sup>[3]</sup>.

Im System  $\text{PbO} / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{B}_2\text{O}_3$  fanden wir das mit den unter 1. genannten Verbindungen isotype  $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  sowie eine Apatitstrukturphase, ferner  $2\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1/3 \text{B}_2\text{O}_3$  und  $8\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $6\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  konnte nicht erhalten werden.

- [\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bauer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] H. Bauer, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Karlsruhe, 1963.

[2] H. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 337, 183 (1965); 345, 225 (1966).

[3] H. Bauer, Vortrag auf dem Colloque international sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, 16.–20. Mai 1967; Bull. Soc. chim. France, im Druck.

### Über einige Aromatenkomplexe der Transurane

Von F. Baumgärtner (Vortr.), E. O. Fischer,  
B. Kanellakopulos und P. Laubereau<sup>[\*]</sup>

Folgende Aromatenkomplexe der Transuran-Elemente wurden bisher erhalten:  $\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  und  $\text{Am}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ .

In allen Fällen handelt es sich um sublimierbare, benzollösliche Substanzen, die empfindlich gegen Sauerstoff sind. Die Plutonium-Verbindung ist pyrophor. Die Synthesen sind möglich durch doppelte Umsetzung der entsprechenden Chloride mit  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in der Schmelze bei  $70^\circ\text{C}$ .

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden ab  $4,2^\circ\text{K}$  gemessen.

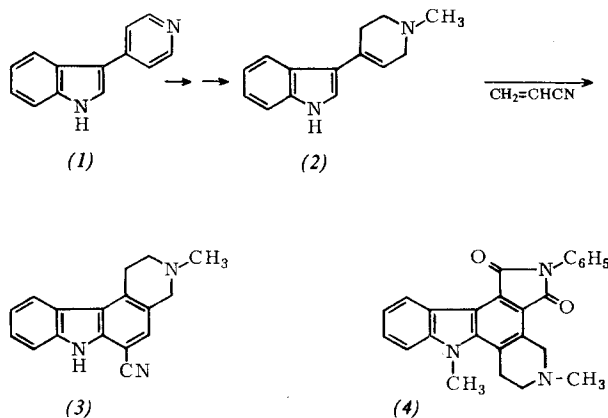
IR-spektrometrische Untersuchungen deuten daraufhin, daß – anders als bei den entsprechenden Lanthanidenverbindungen – mit zunehmender Ordnungszahl der ionogene Bindungscharakter zunimmt.

- [\*] Prof. Dr. F. Baumgärtner, Dr. B. Kanellakopulos und  
Dr. P. Laubereau  
Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe  
Prof. Dr. E. O. Fischer  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 2

### Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typus mit Indolen

Von D. Beck (Vortr.) und K. Schenker<sup>[\*]</sup>

3-(4-Pyridyl)indol (1) wurde quaternisiert und durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  in das 1,2,3,6-Tetrahydropyridinderivat (2) überführt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte dieses Diens mit Acrylnitril konnte das Carbazolderivat (3) in reiner Form isoliert werden. Aus 1-Methyl-2-(1-methyl-1,2,3,6-tetrahydro-4-pyridyl)indol wurde mit *N*-Phenyl-maleinimid die Verbindung (4) erhalten.



- [\*] Dr. D. Beck und Dr. K. Schenker  
Chemische Forschungslaboratorien der  
Pharmazeutischen Abteilung, CIBA Aktiengesellschaft  
CH-4000 Basel

### Elektrotauchlackierung an der rotierenden Scheibenelektrode

Von F. Beck<sup>[\*]</sup>

Die Elektrotauchlackierung (elektrophoretische Lackierung) wird heute häufig angewendet. Sehr oft wird ein anionisches Bindemittel aus wäßriger Lösung oder Dispersion auf einer Eisenanode abgeschieden. Hierbei werden die Bindemittelteilchen aus dem Inneren des Bades durch Konvektion, in der Diffusionsschicht vor der Elektrode durch Überführung und Diffusion antransportiert. Bei der Elektrolyse koagulieren die Bindemittelanionen  $\text{Pn}^-$ , wobei ihre Ladung verschwindet. Hierbei ist zu klären, ob die Ladung direkt an die Anode abgegeben wird oder indirekt durch die bei sekundären Elektrolyseprozessen entstehenden Kationen wie  $\text{H}^+$  oder  $\text{Fe}^{2+}$  neutralisiert wird.

Die rotierende Scheibenelektrode nach *Lewitsch* erweist sich als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Untersuchung der Primärvorgänge bei der Elektrotacklackierung. Aus einer wäßrigen Lösung eines Modellbindemittels auf Acrylatbasis mit einem Gehalt von 10 % Acrylsäure werden unter galvanostatischen Bedingungen ( $j = 1-6 \text{ mA/cm}^2$ ) Elektrotacklackfilme auf Fe- sowie Pt-Anoden abgeschieden. Der Beginn der Abscheidung kann durch den scharfen Spannungsanstieg erfaßt werden.

Beim Überschreiten einer Grenzdrehzahl  $n_{\text{grenz}}$  wird keine Abscheidung mehr beobachtet. Die Grenzdrehzahl wächst proportional dem Quadrat der Stromdichte  $j$ . Mit zunehmendem Neutralisationsgrad nimmt  $n_{\text{grenz}}$  ab, was durch Zudiffusion von freiem Amin quantitativ gedeutet werden kann. Die kritische Konzentration der Wasserstoffionen läßt sich zu etwa  $10^{-4} \text{ mol/l}$  errechnen. Die  $n_{\text{grenz}}$ -Werte gehen in Abhängigkeit vom Gehalt an organischen Lösungsmitteln durch ein Maximum. Der Anstieg ist auf eine Abnahme der Dissoziationskonstanten der Polysäure, der Abfall auf die wachsende Löslichkeit der Polysäure im Lösungsmittel zurückzuführen. Erhöht man den Acrylsäuregehalt im Bindemittel, so nehmen die Grenzdrehzahlen stetig ab, da die Löslichkeit des Bindemittels in Wasser zunimmt. Bei kleinen und großen Bindemittelkonzentrationen steigen die  $n_{\text{grenz}}$ -Werte stark an. Fremdelektrolytzusätze bewirken eine Abnahme der Grenzdrehzahlen, da das beweglichere Fremdanion die Überführung der polymeren Anionen in der Grenzschicht vermindert.

Die bei der Annäherung an die Grenzdrehzahl sehr langen Induktionsperioden werden durch Keimbildungsvorgänge und Viskositäts erhöhungen in der Diffusionsgrenzschicht erklärt.

Die experimentellen Ergebnisse stehen in Einklang mit der Vorstellung<sup>[1]</sup>, daß das Bindemittel in einer sauren Grenzschicht vor der Anode koaguliert. Durch Elektrolyseprozesse wie die Wasserzersetzung werden Protonen an der Phasengrenze injiziert.

[\*] Dr. F. Beck  
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen

[1] F. Beck, Farbe u. Lack 72, 218 (1966).

mit steigender spezifischer Leitfähigkeit  $\kappa$  des Elektrolyts vermindert werden. Folglich muß mit einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit ( $v_L$ ) längs der Säule gearbeitet werden, um die für die Gegenstromelektrolyse notwendige Stationaritätsbedingung

$$E \cdot \bar{u} + v_L = 0$$

aufrecht zu erhalten ( $\bar{u}$  = mittlere Beweglichkeit der beiden Isotope).

Für eine Säule der Länge  $X$  gilt im Zustand der Endtrennung

$$n = X v_L / D_{\text{eff}}$$

( $D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient der Ionen in der Lösung in Längsrichtung der Säule)

Diese Beziehung zeigt, daß das Arbeiten bei hohen Elektrolytkonzentrationen eine unvermeidliche Verringerung der Bodenzahl der Säule bedingt. Diesen Nachteil beseitigen wir durch Entwicklung von Trennsäulen mit hoher spezifischer Kühlleistung, in denen die Trennung in Kapillarräumen stattfindet. In diesen Trennsäulen erhöhte sich die Bodenzahl nicht nur durch Anwendung höherer Strömungsgeschwindigkeiten, sondern auch durch Erzielung kleinerer Werte für  $D_{\text{eff}}$  in den Kapillarräumen.

Wir entwickelten zwei Typen von Trennsäulen. Im ersten nimmt der Trennraum die Form eines Flüssigkeitsfadens im Innern einer Kapillare an, im zweiten – um den Durchsatz zu vergrößern – ist er eine kapillare Flüssigkeitsschicht zwischen zwei parallelen senkrecht stehenden, oben offenen und von außen gekühlten Platten.

Mit Trennsäulen dieser beiden Typen gelang eine schnelle Anreicherung von  $^7\text{Li}$  in 0,5 N  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ -Lösung. Aus der Steigung der Anreicherungskurve läßt sich ein  $\epsilon$ -Wert errechnen, der um eine Größenordnung höher liegt als der in einer 0,05 N  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ -Lösung.

[\*] Dr. B. A. Bilal und Priv.-Doz. Dr. K. Wägener  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,  
Sektor Kernchemie  
1 Berlin 39, Glienicke Straße 100

[1] Vgl. K. Wägener u. B. A. Bilal, Z. Naturforsch. 21, 1352 (1966).

## Gegenstromelektrolytische Isotopenanreicherung im Bereich hoher Elektrolytkonzentrationen mit Hilfe von Trennsäulen mit Kapillareigenschaften<sup>[1]</sup>

Von B. A. Bilal (Vortr.) und K. Wägener[\*]

Bei der gegenstromelektrolytischen Stofftrennung ist der Zusammenhang zwischen dem totalen Trennfaktor  $Q$  einer Trennsäule, dem elementaren Trennfaktor  $1 + \epsilon$  des Prozesses und der theoretischen Bodenzahl  $n$  der Säule gegeben durch

$$Q = (1 + \epsilon)^n$$

Einen hohen Trennfaktor bei der Isotopenanreicherung erzielt man demzufolge durch Vergrößerung des Elementareffektes  $\epsilon$  (hier des relativen Unterschieds der Ionenwanderungsgeschwindigkeit  $\Delta u/\bar{u}$ ) sowie durch Erhöhung der Bodenzahl  $n$  der Säule.

Das Arbeiten bei hohen Elektrolytkonzentrationen bietet eine Möglichkeit, den Elementareffekt bedeutend zu vergrößern. Durch Komplexbildungsgleichgewichte in homogener Phase können mitunter große Isotopieeffekte zwischen zwei chemischen Zuständen des fraglichen Elementes erhalten werden, die sich in der Ladung unterscheiden und die somit für eine Trennung der Isotope durch Ionenwanderung ausgenutzt werden können.

Bei einer Trennsäule mit gegebener maximaler Kühlleistung  $N_{\text{max}}$  muß die anzulegende Feldstärke  $E$  nach der Beziehung

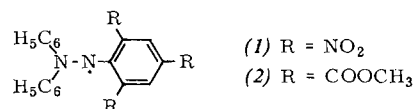
$$E_{\text{max}} = (N_{\text{max}}/\kappa)^{1/2}$$

## Nitrogruppenfreie stabile Triarylhydrazyle

Von D. Braun (Vortr.) und G. Peschk[\*]

Nitrogruppenhaltige Triarylhydrazyle wie 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (1) gehören zu den stabilsten Stickstoffradikalen. Nitrogruppenfreie Triarylhydrazyle waren dagegen abgesehen von dem wenig stabilen Triphenylhydrazyl, das überwiegend als Dimeres vorliegt, bis jetzt nicht bekannt.

Stabile Triarylhydrazyle erhält man jedoch auch, wenn Estergruppen an Stelle der Nitrogruppen in (1) eingebaut werden. 2-(2,2-Diphenylhydrazino)trimesinsäure-trimethylester wird durch Umsetzung von überschüssigem 1,1-Diphenylhydrazin mit 2-Fluortrimesinsäure-trimethylester in Äther dargestellt (zitronengelbe Kristalle,  $F_p = 155-156^\circ\text{C}$ ). Durch mehrstündiges Schütteln der benzolischen Lösung mit einem 10-fachen Überschuß an aktivem Bleidioxid unter Luftausschluß wird das Hydrazyl (2) als schwarze, metallisch glänzende, kristalline Substanz ( $F_p = 152^\circ\text{C}$ ) erhalten. Die benzolische Lösung des Radikals zeigt ein ESR-Spektrum mit 7 Linien.



Solche nitrogruppenfreien Hydrazyle haben besonderes Interesse als Radikalfänger und als Inhibitoren für radikalisch gestartete Polymerisationsreaktionen. Sie enthalten im Gegensatz zu (1) keine retardierend wirkenden Substituenten, die