

Moleküls hin von drei oberhalb und drei unterhalb der Molekülebene liegenden benachbarten Molekülen je eine Cyangruppe alternierend fixiert ist. Diese sechs Gruppen haben eine rücksaugende Wirkung auf die  $\pi$ -Elektronen, so daß die Planarität des Benzolringes weitgehendst erhalten bleibt. Die Zuverlässigkeit der Struktur ist durch  $R = 0,10$  gesichert.

[\*] Dr. W. Lütke  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

# Messung von Na-Selbstdiffusionskoeffizienten durch heterogenen Isotopenaustausch fest/Schmelze und fest/fest an Sodalith, Obsidian und NaCl

Von W. Lutze (Vortr.) und H. W. Levi[\*]

Die Austauschkinetik von Silicat-Ionenaustauschern wurde bisher im allgemeinen an pulverförmigem Material untersucht. Die Versuchsergebnisse ließen sich daher nur für kleine Eindringtiefen (kleine Umsätze) zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten auswerten. Wir arbeiteten mit Probekörpern definierter Form und Größe, an denen der vollständige Austauschprozeß gemessen und zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten verwendet werden konnte. Außerdem konnte jeweils am selben Probekörper der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Austauschs (Film- oder Volumendiffusion) durch Unterbrechungstest ermittelt werden.

Mit einer etwas abgewandelten Planetenkugelmühle wurden Kugeln (Durchmesser  $\geq 0,4$  mm, Abweichung von der Kugelform  $\leq 3\%$ ) aus den zu untersuchenden Substanzen hergestellt. Das in den Substanzen enthaltene Na wurde radioaktiv markiert, indem oberflächlich adsorbiertes  $^{22}\text{Na}$  durch hinreichend langes Tempern homogen in der festen Phase verteilt wurde.

Zunächst wurden Na-Selbstdiffusionskoeffizienten für natürlichen Sodalith und zwei natürliche Gesteinsgläser durch Isotopenaustausch mit  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ - und  $\text{NaCl}$ -Schmelzen unter Verwendung von  $^{22}\text{Na}$  als Leit isotop ermittelt. Hierzu tauchten wir die Probekugel mehrmals in eine Salzschnmelze ein und verfolgten das Fortschreiten des Austauschs durch Messung der Restaktivität des Festkörpers. Aus den Versuchsergebnissen wurden folgende Funktionen  $D_{\text{Na}}(T)$  erhalten:

Sodalith (Kanada)	$D = 1,2 \cdot 10^{-2} \exp(-1,18 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (500–850 °C)
Obsidian I (Italien)	$D = 2,9 \cdot 10^{-3} \exp(-0,80 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (360–600 °C)
Obsidian II (Italien)	$D = 9,2 \cdot 10^{-3} \exp(-0,78 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (400–540 °C)

Austauschuntersuchungen zwischen zwei festen Phasen wurden mit radioaktiv markierten Sodalithkugeln in polykristallinen  $\text{NaCl}$ -Preßlingen durchgeführt. Jeweils eine Kugel wurde in  $\text{NaCl}$ -Pulver eingebettet und daraus in einer Laborpresse mit  $15 \text{ t/cm}^2$  eine Tablette gepreßt. Die Tabletten wurden zwischen 570 und 700 °C getempert. Der Austauschprozeß ließ sich durch Messung der Restaktivität in der Kugel verfolgen, nachdem die Phasen durch Auflösen des  $\text{NaCl}$  getrennt worden waren. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die Diffusion im  $\text{NaCl}$ . Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde das 2. Ficksche Gesetz unter den entsprechenden Randbedingungen gelöst. Der Na-Selbstdiffusionskoeffizient im polykristallinen  $\text{NaCl}$  ergab sich zu:

$$D = 2,7 \cdot \exp(-1,75 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ (570–700 °C)}.$$

In Preßlingen aus gepulvertem Sodalith und Salzen anderer Kationen als Na gelangen auch Ionenaustauschprozesse. So bildete sich mit  $\text{LiCl}$  bei 400 °C innerhalb weniger Minuten Li-Sodalith.

[\*] Dipl.-Chem. W. Lutze und Dr. H. W. Levi  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung  
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

## Aktivierungsanalytische Untersuchungen über Herkunftsort und Entstehungszeit von Gemälden

F. Lux (Vortr.), L. Braunstein und R. Strauß[\*]

Die Aktivierungsanalyse ermöglicht eine Prüfung der Zusammenhänge zwischen dem Spurengehalt im Bleiweiß von Gemälden und dem Entstehungsort sowie der Entstehungszeit dieser Gemälde. Die Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit dem Dörner-Institut in München durchgeführt.

In niederländischen und venezianischen Bildern wurde der Gehalt an Mn, Cu, Ba, Cr, Ag, Sb bestimmt und dabei festgestellt, daß im Mn-, Ag- und Sb-Gehalt ein signifikanter Unterschied zwischen niederländischem und venezianischem Bleiweiß besteht<sup>[1]</sup>. Eine vom Entstehungsort der Gemälde abhängige Verteilung der Spurengehalte im Bleiweiß zeigte sich bei zwei Tiepolo-Gemälden, die in Italien bzw. Würzburg gemalt worden waren. Unterschiede zwischen modernem und altem Bleiweiß können zur Erkennung von Fälschungen dienen. Diese zeitliche Abhängigkeit des Spurengehaltes im Bleiweiß stimmt bezüglich der Cu-Gehalte mit den Ergebnissen von Houtman und Turkstra<sup>[2]</sup> überein.

Bei der Fortsetzung der Arbeiten wurden zusätzlich Sn, Au und Hg bestimmt. Jede Analysenprobe wird in eine Kurzzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 4 h;  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ) und in eine Langzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 400–500 h;  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) geteilt. Die Spurenbestandteile werden durch Kombination von radiochemischer Trennung und Gamma-Spektrometrie bestimmt.

Die Trennoperationen werden ohne Ausbeutebestimmung durchgeführt. In Modellanalysen ergaben sich für die Bestimmungen der Spurenbestandteile Standardabweichungen von  $\pm 2,1$  bis  $\pm 3,4\%$ . Bei der Analyse von drei Bleiweißproben aus verschiedenen Stellen eines Bildes betrug für einen Spurenbestandteil die größte Differenz zweier Analysenwerte 20%.

Zur Kontrolle von Schwankungen des Bindemittelgehaltes im Bleiweiß wird nach dem Auflösen der bestrahlten Probe vor dem Trägerzusatz in  $1/10$  der Probelösung der Bleigehalt (in einem Teflongefäß) inverspolarographisch bestimmt. Die Standardabweichung der Bleibestimmung beträgt  $\pm 3,4\%$  für  $5 \cdot 10^{-7} \text{ g Pb}$  und  $\pm 2,4\%$  für  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g Pb}$ .

Zur Zeit wird eine Auswahl der Werke von Malern untersucht, die im 16. und 17. Jahrhundert vorwiegend in Süddeutschland tätig waren. Dabei wurden neben dem niederländischen und venezianischen Bleiweiß weitere Bleiweißarten festgestellt.

Bleiweißart	Sb-Gehalt (ppm)	Ag-Gehalt (ppm)
1	< 8	15–75
2a (identisch mit venezianischem Bleiweiß) [1]	10–70	< 7
2b	10–70	10–30
2c (identisch mit Bleiweiß aus 2 Rubens-Bildern) [1]	10–70	30
3a (identisch mit dem Würzburger Bleiweiß von Tiepolo [1])	> 70	< 5
3b (identisch mit niederländischem Bleiweiß) [1]	> 70	8–50
3c (identisch mit niederländischem Bleiweiß) [1]	> 70	> 50

Die Bleiweißsorten 1 und 2c wurden in Süddeutschland bis etwa 1640, 2a wurde ab 1615, 3c ab 1640 und 2b ab 1670 verwendet. Diese Zeitskala wurde auch an Bildern eines Malers festgestellt: Johann Heinrich Schönfeld hat um 1630 Bleiweiß 2a und 1681 Bleiweiß 3c benutzt.

Außerdem konnten Bilder von Peter Candid und Johann Georg Fischer erstmalig auf chemischem Wege unterschieden werden. Die inzwischen durch neuere kunsthistorische Erkenntnisse als Bilder Fischers erkannten Gemälde wurden

früher *Candid* zugeschrieben. Die *Candid*-Gemälde enthalten Bleiweiß 2a, die ehemals *Candid* zugeschriebenen Bilder *Fischers* Bleiweiß 2b, 2c und 3b.

[\*] Doz. Dr. F. Lux, Dr. L. Braunstein und Dipl.-Chem. R. Strauß  
Institut für Radiochemie der Technischen  
Hochschule München  
8046 Garching bei München

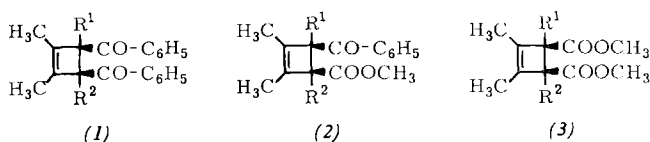
[1] F. Lux u. L. Braunstein, Angew. Chem. 78, 720 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 679 (1966); Z. analyt. Chem. 221, 235 (1966).

[2] J. P. W. Houtman u. J. Turkstra: Radiochemical methods of analysis. Conf. Proc. Salzburg 1964, IAEA, Wien 1965, Bd. 1, S. 85.

## Reaktionen von Benzoyl-Cyclobutenen

Von G. Maier (Vortr.) und M. Wießler[\*]

Die Cyclobutenverbindungen (1), (2) und (3), mögliche Ausgangsprodukte für die Synthese von Derivaten des 3,4-Diaza-bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens, zeigen bei der Einwirkung von Basen und beim Erhitzen ungewöhnliche Reaktionen.



(a):  $R^1 = R^2 = H$  (b):  $R^1 = H, R^2 = CH_3$  (c):  $R^1 = R^2 = CH_3$

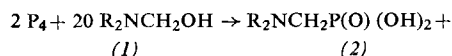
(1a), (2a) und (3a) lagern sich mit  $CH_3OH/CH_3ONa$  zunächst in die *trans*-Derivate um. (1a) addiert in einer stereoselektiven Folgereaktion ein Molekül Methanol an die „nichtaktivierte“ Vierring-Doppelbindung. Bei (1c) findet die Addition bevorzugt an der  $C=O$ -Doppelbindung statt. Die Verbindungen (1), (2) und (3) gehen beim Erwärmen, z.T. auch schon bei Raumtemperatur, conrotatorisch in Butadienderivate über. Die aus (1) entstehenden Dibenzoylbutadiene geben bei längerem Erhitzen Derivate des Furo[3,2-*b*]furans. Die Ester (2) liefern Benzoylbutadien-carbonsäureester, die nach Art einer Cope-Umlagerung unter Beteiligung der Carbonyl-Doppelbindung in Pyrane übergehen. Geschwindigkeit und Richtung dieser Sekundärreaktionen können durch Zugabe von  $SiO_2$  beeinflusst werden.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. M. Wießler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

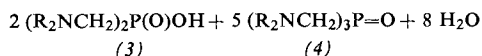
## $\alpha$ -Aminoalkylierung von weißem Phosphor

Von L. Maier[\*]

Weißer Phosphor und *N*-Hydroxymethyldialkylamine (1) reagieren hauptsächlich zu drei Produkten: Tris(dialkylaminomethyl)phosphinoxiden (4), Bis(dialkylaminomethyl)phosphinsäuren (3) und Dialkylaminomethylphosphonsäuren (2).



(1)



(4)

Das Verhältnis (2):(3):(4) hängt hauptsächlich vom Verhältnis der Reaktanden, dem pH und dem Lösungsmittel ab. Man erreicht die höchste Ausbeute an (4) bei einem Verhältnis von  $P_{\text{weiß}} : CH_2O : HNR_2 = 1:2,5:2,5$  in schwach basischem bis neutralem Medium (Wasser/Alkohol). Es wurden tert.-Phosphinoxide mit  $R_2N = (CH_3)_2N$ ,  $(C_2H_5)_2N$ ,  $(C_4H_9)_2N$ ,  $(cyclo-C_6H_{11})_2N$ , Pyrrolidino, Piperidino und Morpholino dargestellt<sup>[1]</sup>.

Die neue  $\alpha$ -Aminoalkylierung scheint auf weißen Phosphor beschränkt zu sein. Roter Phosphor, Arsen, Silicium und Zinn reagieren unter diesen Bedingungen nicht mit *N*-Hydroxymethyldialkylaminen.

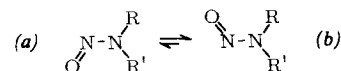
[\*] Dr. L. Maier  
Monsanto Research S.A.  
CH-8045 Zürich (Schweiz), Binzstraße 39

[1] L. Maier, Angew. Chem. 77, 549 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 527 (1965).

## Trennung und Äquilibrierung konformationsisomerer Nitrosamine und Formamide

Von A. Mannschreck (Vortr.) und H. Münsch[\*]

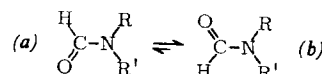
Die Konformationsisomeren (a) und (b) der Nitrosamine sind bisher lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen worden.



(1)  $R = CH_2-C_6H_5$ ,  $R' = 2,6-(CH_3)_2C_6H_3$

(2)  $R = CH_2-C_6H_5$ ,  $R' = CH_2-C(CH_3)_3$

Wir konnten (a) und (b) in einigen Fällen durch fraktionierende Kristallisation und präparative Dünnschichtchromatographie bei erniedrigter Temperatur vollständig trennen bzw. weitgehend anreichern. Als Beispiele seien (1a), Fp = 62–63,5 °C, (1b), Fp = 86,5–88 °C<sup>[1]</sup>, (2a) und (2b), Fp = 40–42 °C, genannt; (2a) schmolz bei 15–21 °C und enthielt noch 19 % (2b). Nach Auflösen eines Isomeren stellt sich das Gleichgewicht  $(a) \rightleftharpoons (b)$  bei Raumtemperatur mit meßbarer Geschwindigkeit ein<sup>[2]</sup>. Derartige Äquilibrierungen ergaben in Abhängigkeit von R und R' bei 36 °C in  $CCl_4$  Halbwertszeiten von 5 bis 100 min sowie freie Enthalpien der Aktivierung von 22,3 bis 24,2 kcal/mol. Für den Übergangszustand dieser Umorientierung der Nitrosogruppe sind die Strukturen (3) und (4) denkbar, die einem linearen bzw. gewinkelten O–N–N-System entsprechen.



(5)  $R = CH_2-C_6H_5$ ,  $R' = 2,6-(CH_3)_2C_6H_3$

(6)  $R = CH_2-C_6H_4[o-N(CH_3)_2]$ ,  $R' = 2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2$

Bei den Formamiden wurden bisher nur (5b), Fp = 76 bis 79 °C, und (6b), Fp = 66–69 °C, in reinem Zustand gewonnen. (5a) konnte noch nicht abgetrennt werden; das isolierte (6a), Fp = 72–76 °C, enthielt noch 8 % (6b). Bei zwei weiteren Formamiden reicherte Siddall<sup>[3]</sup> je eines der Rotationsisomeren an. Die Äquilibrierungen in  $CDCl_3$  bei 35 °C ergaben Halbwertszeiten von 17 min für (5) und 30 min für (6) sowie freie Enthalpien der Aktivierung von 22,6 bis 23,7 kcal/mol<sup>[2]</sup>. Diese Umorientierung der Formylgruppe kann nicht über einen zu (3) analogen Übergangszustand mit linearem O–C–N-System ablaufen. Der Übergangszustand der inneren Rotation bei den Formamiden entspricht vielmehr der Struktur (4).

[\*] Dr. A. Mannschreck und Dipl.-Chem. H. Münsch  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] A. Mannschreck, H. Münsch u. A. Mattheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[2] Näheres zur Methodik s. A. Mannschreck, A. Mattheus u. G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy 23, 15 (1967).

[3] T. H. Siddall III, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 155 (1965) und persönliche Mitteilung.