

Die Struktur des dimeren Dimethylamino-dimethylaluminiums

Von H. Hess (Vortr.), A. Hinderer, S. Steinhauser † und J. Weidlein^[*]

Dimeres Dimethylamino-dimethylaluminium wurde röntgenographisch und molekülspektroskopisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 12.85$, $b = 8.15$, $c = 7.63$ Å, $\beta = 117.7^\circ$ und 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde aus 712 Reflexdaten über Patterson- und Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate zu einem R-Wert von 5.9% (anisotrope Temperaturfaktoren, Wasserstoff-Atome eingeschlossen) verfeinert. Die Moleküle bilden ebene, annähernd quadratische viergliedrige Ringe aus alternierenden Al- und N-Atomen. Folgende mittlere Bindungslängen wurden gefunden: Al-N = 1.96, Al-C = 1.96 und N-C = 1.49 Å. In Übereinstimmung mit der kristallographisch gefundenen Zentrosymmetrie der Moleküle zeigen die IR- und Raman-Spektren die Erfüllung des Alternativverbots.

[*] Dr. H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser † und Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

Fängerversuche zum Mechanismus der Äthylbenzoldiolyse

Von H. Heusinger (Vortr.) und H. Hofer^[*]

Bei der Radiolyse von Äthylbenzol wurden Styrol ($G = 0.031$) und die möglichen Seitenkettendimeren $-C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-C_6H_5$ ($G = 0.046$), $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5$ ($G = 0.0002$), $C_6H_5-(CH_2)_4-C_6H_5$ ($G = 0.0001$) — quantitativ bestimmt.

Es wurden Fänger für Radikale und Elektronen sowie Löschsubstanzen für angeregte Zustände zur Klärung des Mechanismus eingesetzt. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß Styrol unabhängig von 2,3-Diphenylbutan durch Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus Äthylbenzol entsteht. Für die Bildung von 2,3-Diphenylbutan sind verschiedene Reaktionswege zu diskutieren. Styrol und 2,3-Diphenylbutan können nur etwa 25% der radiolytischen Wasserstoffentwicklung erklären.

[*] Dr. H. Heusinger und H. Hofer
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching bei München

Anwendungstechnische Erfahrungen bei der Lackhärtung mit Elektronenstrahlen

Von H. Hinrichs (Vortr.) und K. Wasem^[*]

Die Lackhärtung mit Elektronenstrahlen bei Raumtemperatur hat großes Interesse gefunden, zumal bei der sekundenschnellen Aushärtung der Lackfilme praktisch keine Wärme auftritt und im kontinuierlichen Betrieb große Durchsätze möglich sind. Das Verfahren empfiehlt sich besonders für das Aushärten von Lackfilmen auf wärmeempfindlichen Materialien, z. B. Holz, Papier, Pappe, Kunststoff und Textilfasern.

Als Beschichtungsmaterialien kommen nur Oligomere oder Kunstharze mit polymerisierbaren, durch Nachbargruppen aktivierten Doppelbindungen in Frage, die unter dem Einfluß der energiereichen, ionisierenden Elektronenstrahlung vernetzen.

Diese Kunstharze werden mit polymerisierbaren Monomeren, z. B. Styrol oder Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, auf die gewünschte Verarbeitungsviskosität eingestellt. Sowohl

das Kunstharz als auch das Monomere bestimmen die Reaktivität eines mit Elektronenstrahlen härtbaren Lacksystems. Für die klebfreie Aushärtung eines Lackfilms ist auch das Mengenverhältnis von Kunstharz und Monomerem von ausschlaggebender Bedeutung.

Bei der Bestrahlung unter Luft wird der vorwiegend radikalische Polymerisationsprozeß durch Sauerstoff inhibiert, und die Filmoberfläche zeigt bei vielen Lacksystemen einen Kleber. Nimmt man die Härtung unter Schutzgas (z. B. Stickstoff) vor, wird die Oberflächenvernetzung verbessert und die erforderliche Strahlendosis auf 30–50% herabgesetzt.

Pigmente stören den Härtungsprozeß nicht, wenn sie sich durch Strahleneinwirkung nicht verändern. Strahlengehärtete, pigmentierte Lacke zeigen meist guten Glanz und Oberflächenverlauf. Ihre Lösungsmittelbeständigkeit und Oberflächenhärte sind erwartungsgemäß besser als bei Klarlacken.

[*] Dr. H. Hinrichs und Dr. K. Wasem
Reichhold-Albert-Chemie AG
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

Bestimmung mittelschwerer Elemente durch γ -angeregte Röntgenfluoreszenz

Von M. Hollstein^[*]

Die Anwendung der γ -angeregten Röntgenfluoreszenz auf die quantitative Bestimmung mittelschwerer Elemente wurde untersucht. Als Röntgenspektrometer diente ein hochauflösendes Halbleiterdetektor-Vorverstärker-System in Verbindung mit einer ^{241}Am -Quelle und konventioneller Elektronik der Vielkanal-Impulshöhenanalyse. Die Energieauflösung des Spektrometers lag bei 1 keV (FWHM) für Photonenenergien von 8 bis 60 keV.

In einer Reihe von NBS-Referenzstandards wurde der Gehalt an Legierungsbestandteilen im Konzentrationsbereich von 0.04–9% durch direkte Messung bestimmt. Dabei zeigte sich, daß eine zerstörungsfreie Analyse in wenigen Minuten mit einer Genauigkeit von einigen Prozent und einer Empfindlichkeit von ungefähr $1 \cdot 10^4 \text{ Imp min}^{-1} \%^{-1}$ durchgeführt werden kann. Die Nachweisgrenze liegt bei 0.01%.

[*] Dr. M. Hollstein
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

Automatische Schwefeldioxidbestimmung in atmosphärischer Luft

Von J. G. Hoogland (Vortr.), H. Zeedijk und H. J. Brouwer^[*]

Die Analyse gasförmiger Verunreinigungen in der Atmosphäre erfordert hochempfindliche Verfahren. Die oftmals in sub-ppm-Konzentrationen vorliegenden Verunreinigungen müssen zu Überwachungszwecken^[1] automatisch registriert werden. Als ein Vollautomat gefordert wurde, welcher drei Monate oder länger ohne Aufsicht arbeiten kann, wurde als Verfahren die coulometrische Titration von Schwefeldioxid in Br_2 -haltiger KBr-Lösung^[2] gewählt.

Der nun nach dreijähriger Entwicklung durch die Fa. Philips in Produktion genommene Meßautomat ist für ein die ganze Niederlande umfassendes Meßnetz bestimmt. Der erste Abschnitt wird im Industriegebiet bei Rotterdam aufgebaut^[3]. Das im Br_2 -haltigen KBr/ H_2SO_4 -Elektrolyten absorbierte SO_2 bildet Sulfat und Bromid. Die Abnahme der Bromkonzentration verursacht eine Abnahme des Potentials einer Pt-Elektrode; dabei wird auf elektronischem Wege ein Elektrolysestrom an zwei Hilfselektroden erzeugt. Der Elektrolysestrom setzt dann Brom an der Anode frei, bis ein Gleichgewicht erreicht wird, in dem der Titrationsstrom proportional dem SO_2 -Gehalt in der Luft ist.

Auch bei Abwesenheit von SO_2 in der Luftprobe nimmt die Brom-Konzentration ab, und zwar durch Verdampfung. Es ist wichtig, den dabei auftretenden „Nullstrom“ (also die Bromkonzentration in der Lösung) klein zu halten, aber derart, daß die anderen Eigenschaften des Apparates nicht nachteilig beeinflusst werden. Dies gelingt in verdünnter Schwefelsäure, in der SO_2 und Br_2 schnell reagieren.

Die Potentialmessung, welche zur Einstellung der Bromkonzentration benutzt wird, gehorcht im Arbeitsgebiet (Bromkonzentration $< 10^{-7}$ mol/l) nicht dem Nernstschen Gesetz, sondern wird durch Luftsauerstoff und gelöstes SO_2 beeinflusst. Dieses gelöste SO_2 verschiebt den Arbeitspunkt während der Titration, so daß die Bromkonzentration kaum abnimmt und u. U. sogar zunimmt. Dadurch ist es möglich, die Bromkonzentration im Ruhestand sehr niedrig zu wählen.

[*] Prof. ir. J. G. Hoogland, Ir. H. Zeedijk und
Drs. H. J. Brouwer
Laboratorium voor Elektrochemie,
Technische Hogeschool
Eindhoven, Postbus 513 (Niederlande)

[1] L. A. Clarenburg, Vortrag Nr. 68-55 auf dem 61st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Saint Paul 1968.

[2] H. Landsberg u. E. E. Escher, Ind. Engng. Chem. 46, 1422 (1954).

[3] S. M. de Veer, H. J. Brouwer u. H. Zeedijk, Vortrag Nr. 69-6 auf dem 62nd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New York 1969.

Über hohe und niedrige Koordinationszahlen in Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe

Von F. Huber (Vortr.), H.-J. Haupt und E. Schönafinger[*]

Aus Organobleiverbindungen $\text{R}_4\text{-n-PbX}_n$ entstehen mit Salzen MX die Komplexanionen $[\text{R}_3\text{PbX}_2]^-$, $[\text{R}_2\text{PbX}_3]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , OCOCH_3) und $[\text{RPbX}_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{OCOCH}_3$), die — falls der Ionenradius von M groß genug ist $[\text{Cs}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$] — von beträchtlicher thermischer Stabilität sein können. (Einige analoge Zinnverbindungen sind ebenfalls bekannt.) R_3GeX und R_2GeX_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) setzen sich dagegen nicht mit Salzen großvolumiger Kationen um, und bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]\text{Cl}$ ($\text{El} = \text{P}$, As) tritt Dismutierung zu $\text{GeCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]\text{Cl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ein. Organochlorsilane $\text{R}_4\text{-n-SiCl}_n$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) reagieren wie SiCl_4 mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ zu $\text{SiCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$.

Die neuen Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $\text{RSiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) und $\text{SiCl}_4 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ weisen ionische Strukturen (z. B. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} = [\text{CH}_3\text{ClSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_3]\text{Cl}_2$) und damit keine außergewöhnlichen Koordinationszahlen auf (in Lösung bis 5). Ähnliches gilt für $\text{R}_3\text{SiCl} \cdot \text{phen}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{phen}$, $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{phen}$ und vermutlich auch für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 \cdot 3\text{phen}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$).

Bei Untersuchungen über die Koordination von Organoelementverbindungen in Lösung zeigten UV-spektroskopische und konduktometrische Messungen, daß Organobleiverbindungen in starker Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stehen. So treten in Lösungen von R_2PbX_2 bei der Dissoziation ausschließlich Komplexionen mit Koordinationszahlen ≥ 3 auf. In Lösungsmitteln mit ausgeprägter Donorfunktion, z. B. Pyridin oder Aceton, liegen in Gleichgewichten Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{PbX}_2 \cdot 4$ Donor vor, in denen dem Zentralatom (bei nicht einheitlichem Ligandenabstand) im Grenzfall die Koordinationszahl 8 zukommt. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbJ}_2$ bildet in Benzol mit Lösungsmittelmolekülen EDA-Komplexe, deren Nachweis durch Dipolmessungen gelang.

[*] Prof. Dr. F. Huber, Dr. H.-J. Haupt und
Dr. E. Schönafinger
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6
und Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Ein Hochspin-Isomer des ^{179}Hf

Von N. Kaffrell (Vortr.), W. Herzog und N. Trautmann[*]

Die Existenz von teilweise recht langlebigen Hochspin-Isomeren bei neutronenreichen Lutetium- und Hafniumnukliden im Bereich der Massenzahlen 177, 178 und 180 veranlaßte uns, nach isomeren Zuständen auch bei der Massenzahl 179 zu suchen. Bei der Bestrahlung von angereichertem ^{179}Hf und ^{180}Hf mit 14-MeV-Neutronen wurde eine bisher unbekannte Komponente mit der Halbwertszeit 25.3 ± 0.3 d gefunden. Nach Bestrahlung von natürlichem Hafniumnitrat mit 14-MeV-Neutronen trennten wir Lutetium und Hafnium durch Verteilung zwischen HDÄHP und 0.2 N Flußsäure; die charakteristischen γ -Linien der 25-d-Komponente konnten danach nur in der Hf-Fraktion nachgewiesen werden.

Die weitere Untersuchung der γ -Strahlung mit hochauflösenden Ge(Li) -Detektoren und γ - γ -Koinzidenzmessungen mit zwei Halbleiterdetektoren gestatteten die Aufstellung eines Zerfallsschemas. Von den zwölf identifizierten γ -Linien bei 122.6, 146.3, 170.0, 192.7, 217.3, 236.5, 257.6, 268.9, 316.6, 362.7, 410.0 und 453.8 keV können elf γ -Übergänge im Term-schemata einer auf dem $[624\frac{1}{2}]$ -Grundzustand des ^{179}Hf aufbauenden Rotationsbande eingeordnet werden.

Beim isomeren Zustand könnte es sich um einen Dreiquasiteilchenzustand der Konfiguration $p[514\frac{1}{2}^-]$, $p[404\frac{1}{2}^-]$, $n[624\frac{1}{2}^+]$ mit Spin und Parität von $J^\pi = 25/2^-$ handeln. Dieser Zustand wird durch einen γ -Übergang von 257.6 keV depopuliert, dessen Multipolarität aufgrund des indirekt bestimmten Konversionskoeffizienten als E3 angenommen wird; dies läßt sich auch mit der Zuordnung von $J^\pi = 25/2^-$ für den isomeren Zustand vereinbaren. Ein weiterer γ -Übergang von etwa 21 keV, der nach dem Zerfallsschema vorhanden sein müßte, konnte im γ -Spektrum nicht beobachtet werden. Da dieser Übergang vom Typ M2 sein müßte, ist dies aufgrund des sich daraus ergebenden sehr hohen Konversionskoeffizienten auch verständlich.

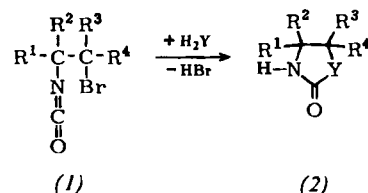
Zur weiteren Klärung der Zuordnung und zur Darstellung von trägerfreien Präparaten wurde versucht, das ^{179m}Hf auch durch die Reaktionen $^{181}\text{Ta}(\gamma, pn)$ ^{179}Hf sowie $^{181}\text{Ta}(d, \alpha)$ ^{179}Hf darzustellen. Nach Bestrahlungsende wurde eine chemische Trennung von Tantal und Hafnium durch Verteilung zwischen Tributylphosphat und 12 N Salpetersäure vorgenommen.

[*] Dipl.-Chem. N. Kaffrell, W. Herzog und
Dr. N. Trautmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

Umlagerung von N-Halogen- β -lactamen — eine einfache Synthese von β -Halogenalkyl-isocyanaten

Von K.-D. Kampe[*]

N-Brom- und N-Chlor-2-azetidinone lagern sich in Gegenwart von CC-ungesättigten Verbindungen in β -Brom- (1) bzw. β -Chloralkyl-isocyanate um (2).



An Folgereaktionen der β -Bromalkyl-isocyanate läßt sich die Tendenz des β -ständigen Broms zur Nachbargruppenbeteiligung demonstrieren. Bei einigen Isocyanat-Additionen treten sekundär Cyclisierungen ein, beispielsweise zu (2)