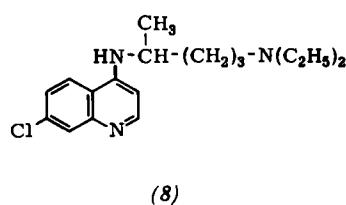
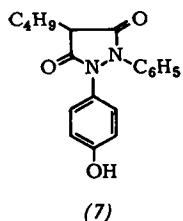


dann noch entzündungshemmend wirken, wenn sie Bestandteil heterocyclischer Systeme sind [7].



- [10] C. A. Winter u. E. A. Risley, *Arzneimittel-Forsch.* **15**, 427 (1965).
  - [11] A. Bertolini, P. Mucci u. E. Sternieri, *Boll. Soc. Ital. Biol. sperim.* **41**, 243 (1965).
  - [12] D. Rahtz, 2. IUPAC-Symposium Pharmazeutische Chemie, Münster 1968.
  - [13] A. Kreutzberger u. E. Dietz, unveröffentlicht.

# Zur Kinetik der schnellen thermischen Reaktionen an Steinkohlen

Von Werner Peters [\*]

Der Horizontalkammerofen, die Rostfeuerung und der Festbett-Generator sind die Vorrichtungen für die klassischen Verfahren der Kohleveredlung. Bei den Neuentwicklungen, die Anfang der zwanziger Jahre mit der Wirbelschichtvergasung von *Winkler* eingeleitet wurden, sollte durch höhere Reaktionsgeschwindigkeit eine höhere Reaktorleistung möglich werden. Diese Tendenz wird auch heute noch verfolgt, wie die zur Zeit bei der Bergbau-Forschung laufenden oder anlaufenden Entwicklungsprojekte der kontinuierlichen Verkokung, der magneto-hydrodynamischen Energieumwandlung und der Staubvergasung mit Prozeßwärme aus Kernreaktoren zeigen.

Bei der Erforschung der Kinetik schneller thermischer Reaktionen ist davon auszugehen, daß auch den heterogenen Reaktionen der Vergasung und Verbrennung eine Pyrolyse vorgeschaltet ist, deren Geschwindigkeit in erster Linie von der Temperaturerhöhung und damit von der Wärme- und Stoffübertragung abhängt. Bei Konstanthaltung dieser physikalischen Bedingungen gelingt es in eigens dazu entwickelten Meßapparaturen, die Kinetik des chemischen Vorgangs allein zu analysieren. Da die Reaktion bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von bis zu  $10^5$  °C/min zum Teil nur einige hundertstel Sekunden dauert, ist ein hohes Auflösungsvermögen notwendig. Hier hat sich der Einsatz einer Schnellschußkamera (Bildfolge 40000/s) und eines Flugzeitmassenspektrometers (10000 Analysen/s) bewährt.

Aus den bei linearer Erhitzungsgeschwindigkeit ermittelten Entgasungskurven lassen sich für den Anfall einzelner Gaskomponenten Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor herleiten, die dann jeweils für die zugrundeliegenden Pyrolyse-Reaktionen gelten. Die ermittelten kinetischen Daten von Kohlen bei sehr unterschiedlichen Erhitzungsgeschwindigkeiten ( $10^{-3}$  bis  $10^5$  °C/min) lassen erkennen, daß von der Inkohlung in geologischen Zeiträumen bis zur Schnellreaktion in der Staubflamme dieselben Zersetzungsreaktionen zugrunde liegen. Bei den heterogenen Reaktionen läßt sich aus den ermittelten kinetischen Daten für die Pyrolyse das Zusammenspiel von Pyrolyse und Reaktion mit dem Vergasungsmittel deduzieren. Meßergebnisse bestätigen die errechneten Daten.

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 27. Januar 1970] [VB 231]

[\*] Prof. Dr. W. Peters  
Bergbau-Forschung GmbH  
43 Essen-Krav. Frillendorfer Straße 351

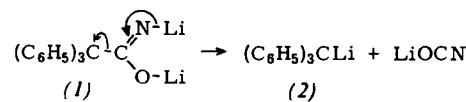
RUNDSCHAU

Flüssiges Äthylazid kann explodieren. In einem kurzen Bericht über Explosionen von Aziden im Laboratorium wird unter anderem die Beobachtung von E. Koch, Mülheim/Ruhr, mitgeteilt, daß kürzlich scheinbar ohne äußere Einwirkung ein bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gelagerter 300-ml-Schliffkolben mit 70 g Äthylazid nach 3–4 min Stehen auf dem Labortisch explodierte. Es wird angenommen, daß die Explosion nicht auf Verunreinigungen beruht, sondern auf die allmähliche Druck-

steigerung im Innern des mit einem ungesetzten Schliffstopfen verschlossenen Kolbens zurückzuführen ist. Möglicherweise hat sich der Stopfen nicht ohne Erschütterung gelöst, oder der Kolben ist sogar geplatzt. Dabei kann das Äthylazid mechanisch zur Explosion gebracht worden sein. — Äthylazid ist als destillierbare Flüssigkeit bekannt, die erst oberhalb 200 °C oder durch mechanische Einwirkung explodiert. / Nachr. Chem. Techn. 18, 26 (1970) — Kr. [Rd 154]

**Eine Methode zur Analyse der Oberflächenschicht von Festkörpern** beschreibt A. Benninghoven. Die Oberfläche wird mit Argonionen geeigneter Energie (einige keV) in sehr geringer Stromdichte (Größenordnung  $10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ ) beschossen; die dadurch freigesetzten Sekundärionen werden massenspektrometrisch analysiert. Die Energie der Primärionen ist so gewählt, daß Sekundärionen praktisch nur aus der ersten Oberflächenschicht emittiert werden. Der Abbau einer Monoschicht dauert Größenordnungsmäßig  $10^4$  s. Die Intensität der Massenlinien einer Ionenart in Abhängigkeit von der Zeit ermöglicht die sichere Entscheidung, ob diese Ionenart nur in der ersten Schicht oder auch darunter vorkommt. Ausreichend stabile chemische Verbindungen in der Oberfläche können als solche nachgewiesen werden, ebenso werden Isotope getrennt; beides sind Vorteile gegenüber der anderen Methode der Oberflächenanalyse, der Auger-Elektronen-Spektroskopie. / Z. Physik 230, 403 (1970) / —Hz. [Rd 162]

**n-Butyllithium spaltet Carbonsäureamide,** wie H. A. Smith und C. R. Hauser am Beispiel von 2,2,2-Triphenyl- und 2,2-Diphenylacetamid nachwiesen. 2,2,2-Triphenylacetamid in THF wurde 6 Std. mit 1.2 Äquiv. n-Butyllithium in Hexan erhitzt und ergab nach Aufarbeitung 65% Triphenylmethan,



neben 21% des Ausgangsprodukts. Es wird angenommen, daß die Reaktion über die Dilithiumverbindung (1) verläuft und primär Trityllithium (2) und Lithiumcyanat ergibt. / J. Amer. chem. Soc. 91, 7774 (1969) / —Kr. [Rd 159]

## LITERATUR

**Inverse Polarographie und Voltammetrie.** Von R. Neeb. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., XII, 256 S., 139 Abb., 33 Tab., Kunststoffeinband DM 48.—.

Die elektrochemischen Analysenmethoden zeichnen sich durch hohe Nachweisempfindlichkeit aus. Darauf beruht die häufige Anwendung, welche die Polarographie gefunden hat. Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit aller Analysenmethoden läßt sich durch integrierende Verfahren erreichen. Die inverse Polarographie ist ein solches integrierendes Verfahren, bei dem man durch Abscheidung an einem stationären Quecksilbertropfen oder Quecksilbersee oder an anderen Elektroden aus geeigneten Materialien die in einer Elektrolytlösung vorhandenen Stoffmengen bei gleichzeitiger Selektion durch das vorgegebene Potential ansammelt. Deshalb eignet sich dieses Verfahren besonders zur Spurenanalyse.

Das vorliegende Buch ist die erste, alle bisherigen Erfahrungen zusammenfassende Darstellung dieses Verfahrens. Es enthält im ersten Abschnitt eine knappe, sehr klare Übersicht über Grundlagen des Anreicherungsverfahrens; im zweiten Abschnitt werden die elektrochemischen Methoden dargestellt, welche man zur quantitativen Bestimmung der angesammelten Stoffmenge benutzt. Darauf folgt ein ausführlicher experimenteller Teil, in dem vor allem die Elektroden und der apparative Aufbau beschrieben werden. Dieser Abschnitt enthält auch eine Diskussion der Fehlerquellen. Anschließend werden im zweiten Teil Bestimmungsverfahren für die Elemente unter Angabe von Literaturzitaten abgehandelt. Die Darstellung des Stoffes ist sehr prägnant und instruktiv. Man kann das Buch jedem Interessenten vorbehaltlos empfehlen.

Heinz Gerischer [NB 855]

**Amino Acids Determination — Methods and Techniques.** Von S. Blackburn. Marcel Dekker, Inc., New York-London 1968. 1. Aufl., XI, 271 S., zahlr. Abb., geb. ca. DM 52.—.

Das vorliegende Buch wendet sich an den Praktiker im Aminosäuren-Analysenlabor der Forschungsinstitute und der Industrie. Das durch den Titel umrissene Thema des Bandes bleibt bis zur letzten Seite roter Faden, obwohl der Autor das einleitende Kapitel über Geschichte und Wichtigkeit der Aminosäureanalyse dieses sonst so knappen, praxisnahen Werkes zugunsten weiterer Arbeitsanleitungen und Verfahrensvorschläge hätte kürzen sollen. Dies wäre der ersten Hälfte, dem gewichtigsten Teil des Buches zugute gekommen, in der die Ionenaustauscher-Chromatographie und im Zusammenhang hiermit die Technik und Verwendbarkeit der modernen, automatisch arbeitenden Analysatoren behandelt werden. Hier erweist sich der Autor als erfahrener Kenner einer Materie mit vielen Variablen. Man kann ihm bescheinigen, Theorie und Technik bis zum neusten Stand erfaßt zu haben, soweit dies bei einem Arbeitsgebiet, das sich durch ständige methodische Verbesserungen auszeichnet, überhaupt möglich ist. Die in jedem Abschnitt reichlich zitierten Literaturangaben werden im Text nur kurz und referierend behandelt; man vermißt gelegentlich eine deutliche Wertung.

In der zweiten Hälfte des Buches werden in annehmbarer Knappeit zum Teil in die Zukunft weisende Methoden und Verfahren besprochen, wie Papier- und Gaschromatographie, IR- und Massenspektrometrie sowie die bewährte Hochspannungselektrophorese. Insgesamt kommt allerdings die Behandlung der Analyse physiologischer Flüssigkeiten eindeutig zu kurz. Dennoch ist dieses Werk als Handbuch jedem sehr zu empfehlen, der einen Aminosäuren-Analysator benutzt oder betreibt.

Christian Birr [NB 870]

*Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.*

Redaktion: 6900 Heidelberg 1, Ziegelhäuser Landstraße 35; Ruf: (06221) 45075; Fernschreiber 461855 kemia d.

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die foto-mechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 6940 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher (06201) 3635. Fernschreiber 465516 vchwh d — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.