



(1) verläuft unabhängig von der MX-Konzentration nach 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Polarisierbarkeit des Anions erheblich zu. (2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und läuft als Ligandenaustauschreaktion ab. Der Zerfall von Alkyl₃PbX erfordert höhere Temperaturen. Versuche zur Darstellung der instabilen Intermediärprodukte RPbX₃ (X ≠ Carboxylat) führten zur erstmaligen Präparation von Komplexen der Phenylbleitrihalogenide, z. B. [pyH]₂ [C₆H₅PbCl₅], [(C₆H₅)₄As] [C₆H₅PbCl₄], [(C₆H₅)₄P] [C₆H₅PbBr₄] und von C₆H₅PbCl₃ als Äther-Addukt.

Von großem Nutzen sind Verfahren, die eine Vorhersage von Verteilungskoeffizienten ermöglichen. Für Steroide in ternären Flüssig-Flüssig-Systemen wird von vielversprechenden Ergebnissen berichtet. Die Leistungsfähigkeit der modernisierten Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie zeigt sich z. B. bei der schnellen Trennung von Steroiden, Biociden und nichtionischen Tensiden sowie in der Rückstandsanalyse und der Spurenbestimmung von Steroiden in Urin und Blutplasma.

Kunstharze in Elastomer-Klebmassen

Von Kurt Hultsch^[*]

Kunstharze können in Elastomer-Klebmassen wichtige Funktionen erfüllen. Die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen Harzen und Elastomeren sowie ihre Ursachen werden erörtert und zu einem Überblick zusammengefaßt. Gewissermaßen als feste Lösungsmittel erhöhen die Harze die Klebrigkeit der Elastomeren. Sie können darüber hinaus eine Steigerung der Kohäsion und damit der Wärmefestigkeit von Klebmassen durch eine Art Verstärker-Effekt herbeiführen. Bei Polychloropren ergibt sich außerdem noch die Möglichkeit einer irreversiblen Kohäsionssteigerung durch eine Selbstvernetzung des Elastomeren mit ZnO und MgO. Durch vulkanometrische Versuche wurde gezeigt, daß Harz-Zusätze diesen Vorgang als Verdünnungsmittel einerseits hemmen. Andererseits begünstigen „basenreaktive“ Harze nach ihrer Reaktion mit den Metalloxiden die Vulkanisation vermutlich dadurch, daß die basischen Reaktionspartner nunmehr in homogen gelöster Form vorliegen. Eine Harzvulkanisation ließ sich nicht nachweisen. Das Alterungsverhalten der Klebmassen kann durch Harze ebenfalls beeinflußt werden.

[*] Dr. K. Hultsch
Reichhold-Albert-Chemie AG
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

Fortschritte chromatographischer Methoden: Säulen-Flüssigkeits- und superkritische Fluid-Chromatographie

Von J. K. F. Huber^[*]

In den letzten Jahren wurden neue Formen der Chromatographie entwickelt, bei denen als mobile Phase Gase unter hohem Druck oder superkritische Phasen verwendet werden. Dadurch wurde ein kontinuierlicher Übergang zwischen Gas- und Flüssigkeits-Chromatographie geschaffen. Mit zunehmendem Druck nimmt die Nichtidealität des Trägergases zu, wodurch der Verteilungskoeffizient vom Druck und der Art des Trägergases abhängig wird. Zugleich nimmt auch der Diffusionskoeffizient ab. Besonders jenseits des kritischen Punktes treten starke Änderungen des Verteilungskoeffizienten auf, wobei sich auch seine Temperaturabhängigkeit umkehrt.

An einer Reihe von Beispielen wurde gezeigt, daß der Verteilungskoeffizient durch das Arbeiten mit superkritischen Phasen um zwei Größenordnungen verkleinert werden kann. Auf diese Weise können auch sehr schwerflüchtige Verbindungen, z. B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe oder Dialkylphthalate, analysiert werden.

Das älteste chromatographische Verfahren, die Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie, erlebt gegenwärtig eine zweite Renaissance. Das ist einerseits die Folge der weiteren Ausarbeitung der Theorie des chromatographischen Prozesses und beruht andererseits darauf, daß die Grenzen der anderen chromatographischen Methoden immer deutlicher werden. Die erweiterte Theorie ermöglicht die Beschreibung aller Formen der Eluierungschromatographie. Die Prüfung der Theorie für den Fall der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie zeigt den Einfluß der Prozeßvariablen auf. Dabei ergibt sich als praktische Schlußfolgerung, daß mit Säulen gearbeitet werden muß, die mit sehr feinkörnigem Material gefüllt sind und vom Eluens relativ schnell durchströmt werden, was hohe Eingangsdrücke erfordert. Prinzipien für die Optimierung der Trennung in bezug auf die Schnelligkeit oder die Verdünnung der Probe können aus der Theorie abgeleitet und experimentell bestätigt werden.

[*] Prof. Dr. J. K. F. Huber
Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit
Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 125 (Niederlande)

Chromdioxidpigmente. Abhängigkeit einiger vor allem magnetischer Eigenschaften von der Teilchengröße

Von Franz Hund^[*]

Es wird zunächst auf die wirtschaftliche Entwicklung der magnetischen Aufzeichnung mit γ-Fe₂O₃-Pigmenten eingegangen. Dann werden γ-Fe₂O₃- und CrO₂-Pigmente in ihrer Eignung als Träger für die magnetische Aufzeichnung verglichen. Die CrO₂-Pigmente können durch thermische Zersetzung von reinem Chromylchlorid, von reiner Chromsäure oder von Chromsäure in Gegenwart von die Teilchengröße steuernden Fremd- oder Eigenmodifikatoren hergestellt werden. Koerzitivkraft und Rauschspannungsabstand hängen von der Teilchengröße der nach dem Hydrothermal-Zweistufenverfahren^[1] hergestellten Chromdioxidpigmente ab. Bei Verwendung von Chromdioxid als Kontakt bei der Luftoxidation von SO₂ und HCl steigt die Ausbeute mit fallender Teilchengröße an.

[*] Dr. F. Hund
Farbenfabriken Bayer AG
415 Krefeld-Uerdingen

[1] F. Hund u. W. Abeck, US-Pat. 3371043 (1963/68), Farbenfabriken
Bayer AG.