

(6a) bildet sich in hoher Ausbeute auch durch Addition von Disulfan an Azodicarbonsäure-diäthylester.

Versuche zur Abspaltung der Estergruppen bei den Heterocyclen (1b) und (2b) durch Acidolyse oder Pyrolyse führten nicht zur Isolierung unsubstituierter Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen.

Zur Kenntnis ternärer Chromsulfide

Von H. D. Lutz (Vortr.), K.-H. Bertram, R.-A. Becker und W. Becker^[*]

Bei der Umsetzung (950°C) von CrS (NiAs-Defektstruktur) mit Übergangsmetallsulfiden der Formel MS (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn) führt das sehr starke Reduktionsvermögen des „Chrom(II)-sulfids“ zur Bildung höherer Sulfide des Chroms (FeCr₂S₄ kubisch oder monoklin, CoCr₂S₄ kubisch, Ni_{1-x}Cr_{3-x}S₄ monoklin). Die eingesetzten Sulfide werden dadurch zu den Metallen (Fe, Co, Ni) oder Subsulfiden (Ni₃S₂) reduziert. Keine Reduktion wird in den Systemen CuS—CrS (Bildung von rhomboedrischen CuCrS₂), MnS—CrS und ZnS—CrS beobachtet. Die beabsichtigte Stabilisierung eines in ungestörtem NiAs-Typ kristallisierenden Chromsulfids durch Mischkristallbildung mit NiS, CoS oder FeS konnte nicht erreicht werden.

Zur Klärung der Bedingungen für das Umklappen des Spinellgitters der ternären Chromsulfide MCr₂S₄ (M = Mn, Fe, Co, Cu und Zn) in die monokline NiAs-Defektstruktur des NiCr₂S₄ wurde die gegenseitige Mischbarkeit in den Systemen CoCr₂S₄—NiCr₂S₄ (Spinell → Co_{0.81}Ni_{0.19}Cr₂S₄) und CuCr₂S₄—NiCr₂S₄ (Spinell → Cu_{0.74}Ni_{0.26}Cr₂S₄) untersucht. Im System CoCr₂S₄—CuCr₂S₄ wurde eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen dem metallisch leitenden Kupferchromthiospinell und der halbleitenden Kobaltverbindung beobachtet. Die Vegardsche Regel ist jedoch nicht erfüllt.

[*] Prof. Dr. H. D. Lutz, Dipl.-Chem. K.-H. Bertram, Dipl.-Chem. R.-A. Becker und W. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

Thermodynamische und kinetische Aspekte der Synthese neuer Kohlenstoff-Formen

Von H. Lydtin^[*]

Die neuartigen Formen elementaren Kohlenstoffs, beispielsweise „hochorientierter Pyrographit“ und „glasartige Kohle“, sind Produkte spezieller Herstellungsverfahren. In diesen Verfahren wird die Kohlenstoffbildung entweder über eine Kondensation von Kohlenstoff aus der Gasphase auf Substratoberflächen oder durch Festkörperpyrolyse geeigneter organischer Substanzen erzwungen.

Beide Methoden basieren auf der thermischen Instabilität organischer Kohlenstoffverbindungen. Für die Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase kommen neben den in der Praxis am häufigsten verwendeten Kohlenwasserstoffen aus thermodynamischen Gründen auch Systeme wie C/S, C/Cl, C/O u. a. in Frage.

Die molekularen Mechanismen der Kohlenstoffbildung weichen bei beiden Methoden voneinander ab. Bei der Gasphasenabscheidung findet die erwünschte Kohlenstoffanlagerung entweder durch direkte Kondensation atomar-

[*] Dr. H. Lydtin
Philips Forschungslaboratorium
51 Aachen, Postfach 1980

ren Kohlenstoffs oder über den Zerfall kohlenstoffhaltiger Moleküle an der Oberfläche statt. Je nach Druck- und Temperaturbedingungen können dabei Komplikationen durch Clusterbildung in der Gasphase oder mangelhafte thermische Akkommodation an der Festkörperoberfläche auftreten. Im Falle der Festkörperpyrolyse wird die Kohlenstoffbildung von simultan ablaufenden Zersetzungs- und Diffusionsprozessen in den Ausgangs- und Zwischenstufen des verwendeten Materials bestimmt. Entscheidend für Aufbau und Struktur des Endproduktes ist neben den Ausgangssubstanzen die Konkurrenz zwischen Produktion (Zersetzung) und Elimination (Diffusion) der Spaltprodukte.

Durch geeignete Wahl von Ausgangssubstanz, Herstellungsmethode und Präparationsbedingungen lassen sich eine Reihe von Eigenschaften im Endprodukt über weite Bereiche verändern und einstellen. Dieser Umstand, zusammen mit guter chemischer und thermischer Resistenz, begründet das große Spektrum der Anwendungs- und Einsatzmöglichkeiten dieser modernen Materialien.

Einfluß der Konformation auf den stereochemischen Verlauf heißer Substitutionsreaktionen in diastereomeren Halogenalkanen

Von H. J. Machulla (Vortr.), L. Vasáros und Gerhard Stöcklin^[*]

Die Frage nach dem Mechanismus heißer Substitutionsreaktionen bei hohen Translationsenergien (eV-Bereich) wurde an diastereomeren 1,2-Dichlor-1,2-difluoräthanen und 2,3-Dihalogenbutanen untersucht. Der Ersatz von Wasserstoff durch Rückstoßtritium und in stärkerem Maße der Ersatz von Halogen durch Rückstoßhalogenatome kann in der flüssigen Phase bei günstigen sterischen Bedingungen auch unter Umkehr der Konfiguration erfolgen. Durch vergleichende IR-spektroskopische Konformationsanalyse und radiochemische Ausbeutebestimmung in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten konnte gezeigt werden, daß der stereochemische Verlauf wesentlich von der Konformation der Rotationsisomeren abhängt und durch deren Gleichgewichtsverschiebung in weiten Grenzen (z. B. 30 bis 85% Erhaltung der Konfiguration im Falle des Rückstoßchlors) beeinflusst werden kann. Die Ergebnisse zeigen, daß auch heiße Substitutionsreaktionen als konzertierte Prozesse über einen im Vergleich zu den Schwingungszeiten langlebigen Stoßkomplex ablaufen können.

[*] Dipl.-Chem. H. J. Machulla, Dipl.-Chem. L. Vasáros und Prof. Dr. G. Stöcklin
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Zur Bindung flüchtiger Carbonylverbindungen an Lebensmittelbestandteile

Von H. G. Maier^[*]

Die Adsorption und Desorption der Dämpfe von Aldehyden (Alkanale und Alkenale C₃ und C₆, einzelne aromatische) und Ketonen (Alkanone C₃–C₅, Biacetyl, Campher) an wasserarme Lebensmittelbestandteile bei Raumtemperatur wurde mit IR-spektroskopischen und gaschroma-

[*] Doz. Dr. H. G. Maier
Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie
6 Frankfurt, Georg-Voigt-Straße 16

tographischen Methoden untersucht. Ketone werden bei Abwesenheit von Wasser nur in geringer Menge sorbiert, von makromolekularen Substanzen aber mit steigendem Wassergehalt besser. Wird anschließend rasch getrocknet, so bilden sich nichtstöchiometrische Einschlußverbindungen. Die sorbierten Mengen nehmen mit der Molekülgröße ab. Aldehyde werden meistens in ähnlicher Weise und Menge gebunden. Die physikalische Sorption an wasserfreie Festkörper ist oft größer. Mit manchen niedermolekularen Festkörpern tritt chemische Reaktion ein, welche z. B. bei Cystein und Harnstoff zu einer in Gegenwart von Wasser reversiblen Bindung führt.

Auszählung, Identifikation und Bedeutung der Staphylokokken in getrockneten Suppen und deren Rohmaterialien

Von R. S. Moussa und J. C. de Man (Vortr.)^[*]

Von allen für die Auszählung und Identifizierung pathogener Staphylokokken vorgeschlagenen Nährböden wird der von Baird-Parker am häufigsten in Nahrungsmittel-laboratorien verwendet. Die Vorteile und einige Nachteile dieses Nährbodens werden besprochen, und die mit anderen Nährböden und dem Baird-Parker-Nährboden erhaltenen Resultate werden verglichen. Wenn Baird-Parker-Nährboden für die Auszählung von *Staphylococcus aureus* in getrockneten Suppen und deren Rohmaterialien verwendet wird, muß eine große Anzahl der entwickelten Kolonien auf Koagulase- und/oder Desoxyribonuclease-Produktion und gelegentlich auf die Fähigkeit zur Produktion von Enterotoxin geprüft werden.

[*] Dr. R. S. Moussa und Dr. J. C. de Man
Beratungsstelle für Nestlé Produkte AG
CH-1814 La Tour-de-Peilz, Postfach 88 (Schweiz)

Suche nach „Sonnenwind“-Rhenium in Mondproben

Von U. Herpers, R. Michel (Vortr.) und W. Herr^[*]

Da das natürlich β -radioaktive ^{187}Re ($E_\beta \approx 2 \text{ keV}$) in der Sonne möglicherweise einen rascheren „bound state“- β -Zerfall erleidet, ist zu vermuten, daß dieses Nuklid im „Sonnenwind“, der ja aus allen Elementen zusammengesetzt ist, defizient ist. Da die Untersuchung von Mondoberflächen-Material Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des eingefangenen „Sonnenwindes“ zuläßt, wurde auf aktivierungsanalytischem Wege versucht, die Isotopenhäufigkeit von ^{185}Re und ^{187}Re zu messen.

Geeignete Präparate wurden nach Neutronen-Aktivierung γ -spektroskopiert (20 ccm Ge(Li)-Detektor) und das Isotopen-Verhältnis über die 137-keV- γ -Linie des ^{186}Re und die 155-keV- γ -Linie des ^{188}Re bestimmt. Die Re-Analysen ergaben in diversen Mondsteinen Re-Gehalte zwischen $0.2 \cdot 10^{-10}$ und $0.9 \cdot 10^{-10} \text{ g/g}$ Material, was etwa den Gehalten achondritischer Meteorite entspricht. Die Staubproben erweisen sich demgegenüber als beachtlich angereichert an Re ($70 \cdot 10^{-10}$ bis $110 \cdot 10^{-10} \text{ g/g}$ für Apollo-XI und $6 \cdot 10^{-10} \text{ g/g}$ für Apollo-XII-Regolith). Dies kann sowohl durch eine gewisse meteoritische Beimengung als auch durch einen Beitrag des „Sonnenwind“-Rheniums gedeutet werden. In erster Näherung erweist sich die Isotopenzusammensetzung als normal. Auf der Basis dieser Befunde

[*] Dr. U. Herpers, Dipl.-Phys. R. Michel und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

wird u. a. versucht, die Größe der möglichen Änderung der Zerfallskonstante des in der Sonne vorhandenen ^{187}Re abzuschätzen.

Schnelltrocknendes Bindemittel auf Basis von dehydratisiertem, epoxidiertem Leinöl in Theorie und Praxis

Von J. D. von Mikusch-Buchberg (Vortr. Teil I)
und E. W. Trautschold (Vortr. Teil II)^[*]

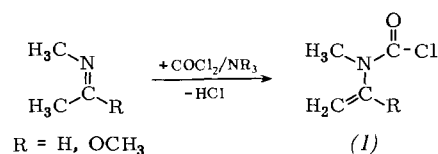
Aus Leinöl erhält man ein schnell und hart trocknendes Lack- und Farbenbindemittel durch a) partielle Epoxidierung, b) vollständige Veresterung des Epoxyöls mit ungesättigten Fettsäuren und c) thermolytische Spaltung des Estolids unter Bildung neuer Doppelbindungen. Da die Fettsäuren nur unvollständig wieder abgespalten werden, verfügt das standölarartige Produkt über eine erhöhte Funktionalität. Die Trocknung verläuft mit den typischen Merkmalen konjugiert-ungesättigter Öle, aber es bilden sich völlig klebefreie Filme. Nach eingehender Diskussion der einzelnen Verfahrensschritte (Teil I) wird über das Ergebnis von Außenbewitterungen und anderen anwendungstechnischen Versuchen berichtet (Teil II).

[*] Dr. J. D. von Mikusch-Buchberg
Unilever Forschungsgesellschaft mbH
2 Hamburg 50, Behringstraße 154
Dr. E. W. Trautschold
F. Thörl's Vereinigte Harburger Ölfabriken
2 Hamburg 90, 1. Hafenstraße 15

Neue Carbaminsäurechloride durch Phosgenierung von Lactimäthern, Imidoestern, Schiffschen Basen und durch Chlorierung von *N,N*-Dimethylcarbaminsäurechlorid

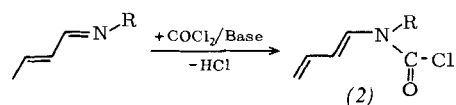
Von Albrecht Müller (Vortr.), Hans Kiefer,
Karl-Heinz König, Horst Pommer und Bernd Zeeh^[*]

Die Umsetzung von Azomethinen, Lactimäthern und Imidsäureestern mit Phosgen in Gegenwart tertiärer Amine führt in guten Ausbeuten zu bisher nicht zugänglichen α,β -ungesättigten Carbaminsäurechloriden, z. B. (1). Die-



sen Reaktionen liegt ein allgemeines Syntheseprinzip zugrunde, das auch auf andere reaktive Acylierungsmittel, wie Chloracetylchlorid und Acetylchlorid, übertragen werden kann.

α,β -ungesättigte Azomethine lassen sich in gleicher Weise zu den entsprechenden Butadienyl-carbaminsäurechloriden (2) umsetzen:



[*] Dr. A. Müller, Dr. H. Kiefer, Dr. K.-H. König, Prof. Dr. H. Pommer und Dr. B. Zeeh
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen