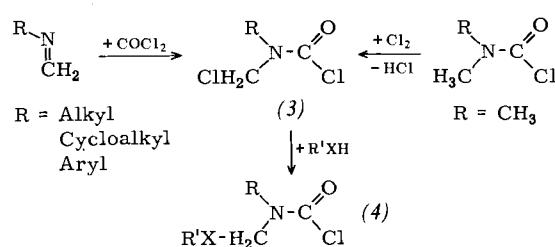


In Abwesenheit von Basen können die zur HCl-Eliminierung neigenden α -Chlor-alkyl-carbaminsäurechloride gefaßt werden. Azomethine des Formaldehyds liefern dagegen stabile Chlormethyl-carbaminsäurechloride, die auch durch Chlorierung von *N,N*-Dimethyl-carbaminsäurechlorid zugänglich sind:



Die selektive Substitution von (3) mit verschiedenen Nucleophilen $\text{R}'\text{XH}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) unter Bildung von (4) wird beschrieben.

Über thermische Aldolreaktionen zwischen Ketonen und Aldehyden

Von Herbert Müller (Vortr.), Georg Klotmann und Hermann Overwien^[*]

Thermisch initiierte Aldolkondensationen zwischen Ketonen und Aldehyden wurden bisher wenig beachtet. In vielen Fällen verlaufen diese Umsetzungen aber sehr viel selektiver als die katalytischen Reaktionen. Voraussetzung dafür ist die Einhaltung exakter Reaktionsbedingungen.

Die erhältlichen Reaktionsprodukte sind identisch mit denen der katalysierten Kondensation. Primärprodukte sind Ketoalkohole, die unter drastischen Reaktionsbedingungen durch Dehydratisierung in die ungesättigten Ketone übergehen können.

Auffallend glatt verläuft die Synthese mit in α -Stellung durch Alkyl- oder Arylreste substituierten Aldehyden sowie mit Formaldehyd. Die Struktur der Ketone dagegen hat auf den Reaktionsablauf einen geringeren Einfluß.

Die erforderlichen Reaktionstemperaturen werden im wesentlichen von den Aldehyden bestimmt. Diese liegen für einfache Aldehyde zwischen 200–300°C. Sie lassen sich um 100°C senken, wenn man zu solchen mit elektronenanziehenden Gruppen in α -Position übergeht. Ein Beispiel dafür ist die Kondensation von Glyoxylsäure mit Aceton, die mit hoher Ausbeute Acetylacrylsäure liefert.

[*] Dr. H. Müller, Dr. G. Klotmann und Dr. H. Overwien
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

Invers-voltammetrische Bestimmung von Antimonspuren nach Abtrennung der Matrix mit Hilfe verschiedener Methoden

Von Hans Monien (Vortr.), Doris Bohn und Peter Jacob^[*]

Zur Bestimmung von ungefähr 0.5 bis 5 ppm Antimon in metallischem Eisen, Kupfer und Wismut wird die Matrix extraktiv, säulenchromatographisch und durch potentiostatische Elektrolyse abgetrennt. Bei der Extraktion von

[*] Dr. H. Monien, D. Bohn und P. Jacob
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Eisen oder Kupfer dauert die gesamte Analyse eine Stunde. Der Antimongehalt des Eisens beträgt 0.54 ppm, die relative Standardabweichung der Analysenergebnisse 0.12. Das analysierte Kupfer enthält 3.8 ppm Antimon (rel. Standardabweichung 0.03). Die säulenchromatographische Abtrennung von Eisen oder Kupfer erfordert zwei Stunden. Die Analysenergebnisse stimmen mit den vorher genannten überein. Die relative Standardabweichung beträgt bei diesen Bestimmungen 0.06. Bei der potentiostatisch-elektrolytischen Abtrennung von Kupfer werden für eine Analyse 90 Minuten benötigt.

Bei allen drei Trennverfahren entfallen bei Einwaagen zwischen 0.2 und 1 g nur wenige Minuten auf den Lösevorgang und die Vorbereitung der Lösung für die Abtrennung der Matrix. Etwa die Hälfte der angegebenen Zeit wird für die Abtrennung und der Rest der Zeit für die Bereitung der zu voltammetrierenden Lösung benötigt. Eine direkte Bestimmung von 2.0 ppm Antimon ist nur in Wismut möglich. Die Antimonbestimmungen werden an einer Kohlepaste-Elektrode nach der Zusatzmethode vorgenommen.

Chemische Folgen des $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ -Kernprozesses im Doppelsalz $\text{K}_2\text{ReF}_6 \cdot \text{KCl}$

Von Horst Müller (Vortr.) und Siegfried Abberger^[*]

Das bisher nicht bekannte Doppelsalz $\text{K}_2\text{ReF}_6 \cdot \text{KCl}$ läßt sich aus einer Lösung der Komponenten gewinnen. Es kristallisiert tetragonal mit $a = 12.009$ und $c = 11.847 \text{ Å}$. Modellbetrachtungen legen nahe, daß es von sehr ähnlicher Struktur ist wie $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. Demnach wäre es aus in c-Richtung aufeinanderfolgenden Schichten von ReF_6^{2-} und Cl^- mit dazwischen eingestreuten K^+ aufgebaut.

Die als Folge des Neutroneneinfangs entstehenden ^{186}Re -Rückstoßatome mit einer Rückstoßenergie von ca. 70 eV reagieren im Gitter zu gemischten Chlorofluoroorhenaten(IV) $^{186}\text{ReCl}_n\text{F}_{6-n}^{2-}$ zurück. Dabei entstehen die beiden Formen $^{186}\text{ReCl}_3\text{F}_3^{2-}$ und $^{186}\text{ReCl}_4\text{F}_2^{2-}$ nur in sehr geringer Menge, die beiden Formen $^{186}\text{ReCl}_5\text{F}^{2-}$ und $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ fehlen sogar völlig. Es wird diskutiert, wie weit sich aus diesen Ergebnissen Schlüsse über das Ausmaß der Störung des Gitters als Folge des Rückstoßprozesses ziehen lassen.

[*] Prof. Dr. H. Müller
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
Doz. S. Abberger
Pädagogische Hochschule
78 Freiburg, Kunzenweg 29

Untersuchungen über neutroneninduzierten Strahlenschaden in KCl-Einkristallen

Von M. Müller^[*]

Als Indikator für den Strahlenschaden wurde die Beweglichkeit des über die (n,p)-Kernreaktion erzeugbaren Argons genommen, die sehr empfindlich von der Bestrahlungsdefekt-Konzentration abhängt^[11]. Es ergab sich für die Ausheilung des Strahlenschadens, die bevorzugt an der

[*] Dr. M. Müller
Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 84

Oberfläche der Einkristalle erfolgte, eine Aktivierungsenergie von $\Delta H = 1.9$ eV. Daraus wurde geschlossen, daß wahrscheinlich durch die Neutronen-Bestrahlung kleinere Leerstellencluster gebildet werden, die bei Temperung an der Oberfläche abgebaut werden.

Weiterhin wurde untersucht, inwiefern eine Interpretation der Entgasungskinetiken nach dem Fallenmodell^[2] gestattet ist. Bisher wurde eine homogene Defekt-Konzentration angenommen, die aber wegen der Ausheilung nicht mehr vorliegt. Hierbei ergab sich, daß die Diffusionskoeffizienten orts- und zeitabhängig diskutiert werden müssen.

[1] F. Felix, HMI-B-93, Juni 1970; P. Schmeling, J. Phys. Chem. Sol. 28, 1185 (1967); Phys. Stat. Sol. 11, 175 (1965).

[2] M. J. Norgett u. A. B. Lidiard, IAEA-SM-120/A-4 Wien 1969; G. Gaus, Z. Naturforsch. 20a, 1298 (1965).

Verflüchtigung von Spaltproduktchloriden aus festem UCl₄

Von Bernd Neidhart (Vortr.), Knut Bächmann, Silke Kubny, K. H. Lieser und Elke Stoll^[*]

Zur Entwicklung von Targets für On-line-Experimente an Kernreaktoren wurden UCl₄ und Mischungen von ²³⁵UCl₄ mit KCl, SrCl₂ und YCl₃ im Reaktor bestrahlt und die Verflüchtigung von Chloriden der Spaltprodukte Zr, Nb, Mo, Tc und Te in Abhängigkeit von der Temperatur und der Matrix untersucht. Aus UCl₄ können schon bei ca. 400°C zwischen 30% (Zr) und 80% (Tc) der gebildeten Spaltprodukte als Chloride verflüchtigt werden. Die Verzögerungszeiten im Target liegen bei 15 bis 40 s. Eine Temperaturerhöhung auf 600°C (Fp von UCl₄) bringt nur eine geringe Verbesserung. Eine saubere Trennung der Produkte durch Variation der Temperatur ist nicht möglich. Vermischt man ²³⁵UCl₄ z. B. mit SrCl₂ im Verhältnis 1:30, so verlassen Tc bei 550°C und Te bei 680°C das Target, während die anderen Elemente bis 800°C festgehalten werden. KCl und YCl₃ zeigen ähnliche Effekte. Bei geeigneter Wahl der Matrix und der Temperatur können Tc und Te von den übrigen Spaltprodukten und sogar Tc von Te getrennt werden.

[*] Dr. B. Neidhart, Dr. K. Bächmann, S. Kubny,
Prof. Dr. K. H. Lieser und E. Stoll
Institut für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Galliumarsenid-Whiskerwachstum nach dem VLS-Mechanismus

Von W. Just, J. J. Nickl (Vortr.) und H.-J. Kaiser^[†]

Das Wachstum von Galliumarsenidkristallen im System Ga—AsCl₃—H₂ wurde untersucht unter Verwendung von Quarz- und GaAs-Substraten, die mit flüssigem Gallium beschichtet waren, um ein Whiskerwachstum nach dem VLS-Mechanismus zu induzieren. Die Temperatur bestimmt im wesentlichen die Morphologie der GaAs-Kristalle. Zwischen 550 und 680°C wurde Whiskerwachstum beobachtet. Im unteren Temperaturbereich (<640°C)

wurden nur <111>-orientierte Nadeln gefunden, die senkrecht zur Wachstumsrichtung verzwilligt waren. Im oberen Temperaturbereich (>640°C) wuchsen nur <112>-Blätter, die parallel zur Wachstumsrichtung verzwilligt waren.

Im Bereich des Nadelwachstums wurde ein neuer Whiskertyp – „Rosette-Whisker“ – gefunden.

Die gleiche Temperaturabhängigkeit der Whiskermorphologie wird beobachtet, wenn im Reaktionssystem das Gallium durch CH₃GaCl₂ oder GaCl₃ ersetzt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der GaAs-Whisker ist vergleichbar mit der epitaxial abgeschiedener GaAs-Schichten, die unter ähnlichen Bedingungen hergestellt werden.

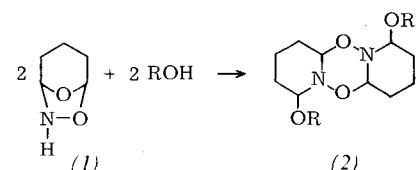
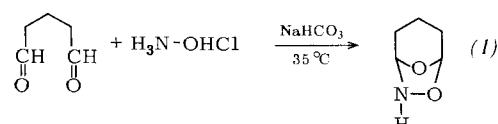
Neue Reaktionsprodukte aus Glutardialdehyd, Hydroxylamin und Alkoholen

Von Gerd Eikelmann, Werner Heimberger,
Gerhard Nonnenmacher (Vortr.) und Wolfgang Weigert^[‡]

Ein einheitliches Umsetzungsprodukt von Glutardialdehyd mit nur 1 mol Hydroxylammoniumchlorid erhält man nur unter bestimmten Bedingungen. Läßt man in eine wäßrige Lösung des Glutardialdehyds bei 35°C innerhalb von 60 min eine molare Lösung von Hydroxylammoniumchlorid eintropfen, wobei die freiwerdende Säure durch Säureacceptoren abgefangen wird, so erhält man in über 80% Ausbeute ein farbloses Produkt, Fp=169–171°C, für das aufgrund von Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum Struktur (1) angenommen wird. (1) läßt sich mit weiterem Hydroxylamin in das Dioxim überführen.

Erhitzt man (1) kurzzeitig mit Methanol oder läßt man (1) einige Stunden bei Raumtemperatur in Methanol suspendiert stehen, so erhält man nach Trocknen und mehrmaligem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ in über 80% Ausbeute eine Substanz vom Fp=155–160°C, deren IR-, NMR- und Massenspektren auf Struktur (2) schließen lassen. Auf analoge Weise reagiert (1) mit Äthanol zu einer entsprechenden Äthoxyverbindung (2).

Im Gegensatz zu (1), das in Wasser und in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, läßt sich (2) in allen lipophilen Lösungsmitteln gut lösen.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

[*] Dipl.-Phys. W. Just, Dr. J. J. Nickl und Dr. H.-J. Kaiser
Forschungslaboratorium für Festkörperchemie der Universität
8 München 23, Leopoldstraße 175
Lehrstuhl Prof. Dr. A. Weiss