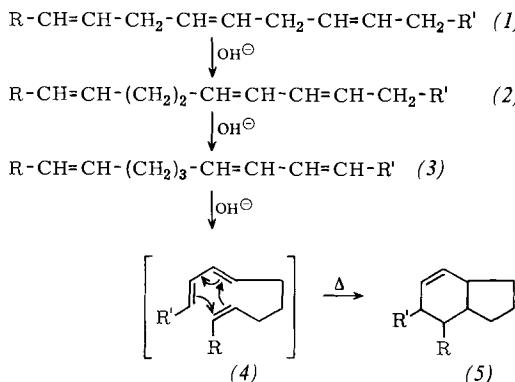


wertes definierte Einlagerungsverbindungen der ersten Stufe (Einlagerung zwischen jede Kohlenstoffebene,  $C_8K$ ) und der zweiten Stufe (Einlagerung zwischen jede zweite Kohlenstoffschicht,  $C_{16}K$  bis  $C_{24}K$ ) gebildet werden. Die Vorzugsorientierung und die Porenstruktur der Fasern werden durch die Einlagerung nicht geändert; die Farbe ist, wie bei den Graphit-Einlagerungsverbindungen, bronzebraun für die erste Stufe und stahlblau bis schwarzblau für die zweite Stufe. Röntgenographisch wird festgestellt, daß die Kaliumschichten sowohl in der ersten als auch in der zweiten Einlagerungsstufe hexagonal kompakt sind. Der Übergang von der Zusammensetzung  $C_{16}K$  zu  $C_{24}K$  in der zweiten Einlagerungsstufe ist die Folge einer sich mit fortschreitender Desorption erhöhenden Konzentration von statistisch verteilten Leerstellen im zweidimensionalen Kaliumgitter.

### Synthese von Indanyl-Derivaten aus linearen ungesättigten Verbindungen

Von A. N. Sagredos (Vortr.), J. D. von Mikusch-Buchberg und Viktor Wolf<sup>[\*]</sup>

Bei der Alkali-Cyclisierung von 9,12,15-Octadecatriensäure (1a) wurde die Bildung von bicyclischen Carbonsäuren mit Indan-Struktur beobachtet. Dabei wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen:



- (a),  $R = C_2H_5$ ,  $R' = (CH_2)_6-COOH$
- (b),  $R = (CH_2)_7-COOH$ ,  $R' = CH_3$
- (c),  $R, R' = H$ , Alkyl

Die Richtigkeit dieser Annahme konnten wir bestätigen, indem wir die angenommenen Zwischenstufen (2a) und (3a) synthetisierten und in das Indan (5a) überführten.

[\*] Dr. A. N. Sagredos, Dr. J. D. von Mikusch-Buchberg und Prof. Dr. V. Wolf  
Unilever-Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg 50, Behringerstraße 154

### Gaschromatographische Arsen-Bestimmung

Von Harald Rüssel (Vortr.) und Georg Schwedt<sup>[\*]</sup>

Die Untersuchung einiger organischer Arsen-Derivate auf quantitative Bildung, Verdampfbarkeit und Bestimmbarkeit mit dem Flammenionisationsdetektor zeigte, daß Triphenylarsan zur gaschromatographischen Arsen-Bestimmung besonders geeignet ist. Es wurde ein Schnellverfahren

[\*] Prof. Dr. H. Rüssel und Dr. G. Schwedt  
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule  
3 Hannover, Bischofsholer Damm 15

für forensische Zwecke ausgearbeitet. Dabei wird das Organmaterial getrocknet und im Schöninger-Kolben verbrannt. Das in salzsaurer Lösung vorliegende Arsen wird als Dithiocarbamidat extrahiert, dieses mit Diphenylmagnesium zu Triphenylarsan umgesetzt und gaschromatographisch bestimmt. Bei einer Einwaage von 100 mg Organ kann noch 1  $\mu\text{g As/g}$  bestimmt werden; der Arbeitsgang dauert  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. Andere als Dithiocarbamate extrahierbare Metalle setzen sich teilweise ebenfalls zu Phenylverbindungen um, werden aber gaschromatographisch getrennt.

### Gerichtet erstarrte Legierungen für Hochtemperaturanwendungen

Von P. R. Sahn<sup>[\*]</sup>

Die gerichtete Erstarrung ist eine wohlkontrollierte Methode, bei der der Wärmeabfluß aus der Schmelze dadurch reguliert wird, daß Erstarrungsgeschwindigkeit und Temperaturgradient an der Wachstumsfront dem System aufgezwungen werden. Diese Methode hat sich bei der Erschmelzung hochtemperaturfester Legierungen besonders bewährt, insbesondere eutektischer Kobalt- und Nickelbasislegierungen sowie der herkömmlichen, ihnen verwandten Superlegierungen, weil dadurch eine bemerkenswerte Verbesserung der Festigkeitseigenschaften erzielt werden kann. Die Verbesserung der Eigenschaften ist in erster Linie auf die einseitige Ausrichtung und das völlige Fehlen von Korngrenzen zurückzuführen. Normalerweise sind Korngrenzen Ausgangspunkte für Bruchbildung, bevorzugte Flächen für plastische Verformung sowie Stellen verstärkter Diffusion. Ihr Fehlen erhöht somit Zeitstand- und Ermüdungsfestigkeit sowie Korrosionsbeständigkeit. Darüber hinaus kann die gerichtete Einlagerung hochelastischer Phasen, in ein-, zwei- und dreidimensionaler Form, Festigkeitseigenschaften (Streckgrenze und Bruchfestigkeit) in bestimmten, von der Anwendung diktieren Richtungen, also anisotrop, beträchtlich begünstigen. Gerichtet erstarrte Legierungen der erwähnten Art versprechen daher die nächste Generation der Superlegierungen zu liefern.

[\*] P. R. Sahn  
Brown Boveri Forschungszentrum  
CH-5401 Baden (Schweiz)

### Adsorbschichten auf Platin-Elektrokatalysatoren

Von Horst Binder, Alfons Köhling und Gerd Sandstede (Vortr.)

Auch unterhalb ihres Reduktionspotentials und oberhalb ihres Oxidationspotentials sind Substanzen in verschiedenen Elektrolyten beständig, wenn sie als monatomare Deckschichten vorliegen. Wir haben insbesondere die Adsorption von Elementen der sechsten Hauptgruppe an Platin-Elektroden durch Anwendung der nichtstationären voltammetrischen Methode untersucht. Glattes Platin (Platinnetz) und poröses Platin (Raney-Platin) verhalten sich grundsätzlich gleich. Außerdem haben wir für den Einfluß partieller monatomarer Elementadsorbate auf die Chemisorption von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol gemessen. Aus potentiodynamischen Stromspannungskurven ergibt sich, daß sich die Chemisorptionsstärke der kohlenstoffhaltigen

[\*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstede  
Battelle-Institut e. V.  
6 Frankfurt/Main 90, Postfach 900160

Produkte erst ändert, wenn der überwiegende Teil der Platinoberfläche mit Elementadsorbat bedeckt ist. Die Elementadsorbate erhöhen bei einigen Substanzen die Geschwindigkeit ihrer anodischen Oxidation und erniedrigen sie bei anderen.

### Der Einfluß der Dispergierung auf die coloristischen Eigenschaften und die Echtheitseigenschaften von Molybdatrot-Pigmenten

Von Hugo Schäfer<sup>[\*]</sup>

Die bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit auftretende Farbtonverschiebung nach gelberen Nuancen ist unter gleichen äußeren Bedingungen umso größer, je grobkörniger das Pigment ist. Anhand von farbmétrischen Untersuchungen, elektronenmikroskopischen Dünnschichtaufnahmen und Röntgen-Beugungsdiagrammen wird gezeigt, daß diese Farbtonverschiebung im wesentlichen nicht durch eine bloße Kristallzerkleinerung, sondern durch einen Wechsel der Kristallmodifikation hervorgerufen wird.

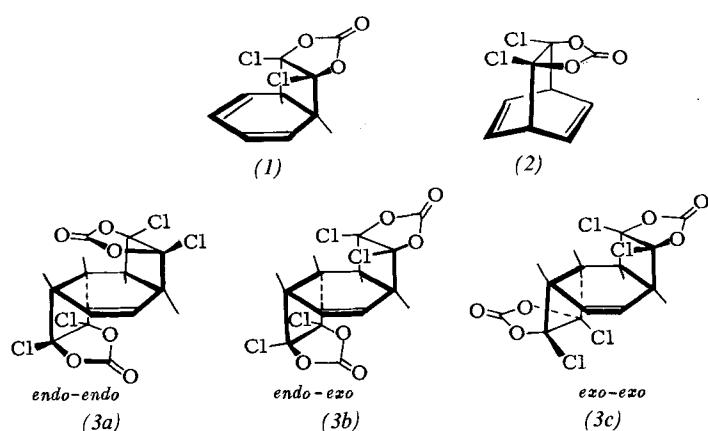
Die stabilisierungsabhängigen Echtheitseigenschaften wie die Lichtechtheit und die  $\text{SO}_2$ -Beständigkeit nehmen bei Molybdatrot-Pigmenten mit zunehmender Dispergierzeit ab. Diese Echtheitsminderung ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die oxidische Stabilisierungsschicht des Pigmentkorns durch mechanische Beanspruchung beschädigt wird. Außerdem entstehen – insbesondere bei grobkörnigen Pigmenten – infolge einer Kristallzerkleinerung freie, unstabilisierte Bruchflächen. Deshalb sind die beobachteten Echtheitsverluste unter gleichen Voraussetzungen bei grobkörnigen Pigmenten größer als bei feinkörnigen.

[\*] Dr. H. Schäfer  
Farbwerke Hoechst AG, ATA Pigmente  
623 Frankfurt/Main 80

### Photosensibilisierte Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat an Benzol

Von Hans-Dieter Scharf (Vortr.) und Reinhard Klar<sup>[\*]</sup>

Bei der photochemischen Cycloaddition von Dichlorvinylcarbonat (DCVC) an Benzol mit Acetophenon oder Aceton als Sensibilisator entstehen die 1:1-Cycloaddukte (1) und (2) sowie die drei stereoisomeren 2:1-Cycloaddukte (3a)–(3c).



[\*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. R. Klar  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Die Strukturen dieser Verbindungen wurden gesichert und ihr Bildungsweg untersucht. Der Reaktion liegt ein Triplettsmechanismus zu Grunde.

Das primär entstehende Cycloaddukt (1) reagiert in folgender Weise weiter: 1. Photosensibilisierte Umlagerung in (2), 2. Retrospalten in Benzol und DCVC, 3. Dimerisation zu 2:2-Cycloaddukten, 4. Bildung der 2:1-Cycloaddukte (3b) und (3c) unter Anlagerung eines weiteren Moleküls DCVC.

Die Existenz von (3a) signalisiert das intermediäre Auftreten des *endo*-Isomeren von (1), das aber nicht isoliert werden kann. Eine alternative Bildungsweise von (3a) über einen Charge-transfer-Komplex ist auszuschließen.

### Anwendung der Gelpermeationschromatographie in der Fettanalytik

Von Harry Scharmann (Vortr.) und Manfred Unbehend<sup>[\*]</sup>

Die Gelpermeationschromatographie ist eine geeignete Methode zur Beurteilung von chemischen Veränderungen an pflanzlichen und tierischen Nahrungsfetten als Folge der thermisch-oxidativen Belastung beim Bratprozeß.

An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß neben einem partiellen Abbau der Triglyceride eine Verknüpfung der Triglyceride zu dimeren und höhermolekularen Verbindungen erfolgt. Die Bildung von dimeren Triglyceriden wird durch gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchungen an durch präparative Gelpermeationschromatographie aus einem Bratfett isolierten Fraktionen bestätigt.

Durch Flüssigkeits-Chromatographie an analytischen Kieselgel-Säulen und Verwendung des Pye-Liquid-Chromatographie-Detektors werden ergänzend Aussagen über die Entstehung von oxidierten Triglyceriden erhalten.

[\*] Dr. H. Scharmann und Dr. M. Unbehend  
Unilever Forschungsgesellschaft mbH  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

### Schwermetall-freie Verschiebungsreagentien für die Kernresonanz-Spektroskopie

Von G. P. Schiemenz<sup>[\*]</sup>

Der Anwendungsbereich von Lanthanoid-Komplexen als NMR-Verschiebungsreagentien ist auf relativ wenige Stoffklassen und Solventien beschränkt. Zum Beispiel können Signalüberlagerungen bei Phosphonium-Salzen mit ihnen nicht aufgelöst werden. Wählt man anstelle eines Elektronenpaares das Oniumzentrum als Koordinationsstelle und anstatt des Metalls einen aromatischen Ringstrom zur Signalverschiebung, so kommt man zu einer das bisherige Verfahren ergänzenden, leistungsfähigen Alternative: Phosphonium-Ionen bilden – z. B. in Methylenchlorid – mit aromatischen Gegenionen kurzlebige Kontaktionenpaare. In ihnen steht das Zentrum der negativen Ladung am Phosphor;  $\alpha$ - sowie – weniger stark –  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen des Kations geraten über einen Arylrest des Anions, und ihre Signale werden zu höherem Feld verschoben. Für  $\alpha$ -Protonen beträgt der Effekt des Tetraphenylborat-Anions meist  $> 1$  ppm, in günstigen Fällen bis ca. 3 ppm, bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen etwa 20% des  $\alpha$ -Werts. Noch leistungsfähiger ist das Tris(2,2'-biphenylen)phosphat-Ion. Bei-

[\*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60