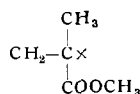
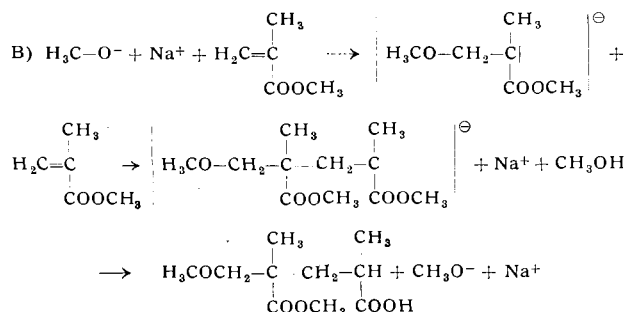


einen Biradikalmechanismus spricht auch die Entstehung von Hexamethylbenzol bei der Zersetzung von Methacrylester und dem Dimeren I nach A.



Oligomere anderer Bauart (2121) können durch Reaktion von Methacrylsäuremethylester mit NaOCH_3 nach einem anionischen Reaktionsmechanismus (B) erhalten werden.



Die Länge der ionischen Reaktionskette hängt von der Menge des anwesenden CH_3OH ab. Mit fallender Methanol-Menge steigt der Polymerisationsgrad des Oligomeren in Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsmechanismus. Beim Cracken des thermischen Dimeren I entsteht bei 400–500 °C ohne wesentliche Nebenreaktion Monomeres. Die Aufspaltung der 2–2-Bindung erfolgt infolge der Anwesenheit der Doppelbindung in der geschwächten Allyl-Stellung (Staudinger). Das hydrierte Dimere ist bei 400–500 °C weitgehend stabil. Beim Trimeren und hydrierten Trimeren werden analoge Verhältnisse gefunden, nur zeigt das Trimere auch in hydrierter Form eine leichtere Abspaltung des ersten Monomerenbestandteils wegen der Anwesenheit des quartären C-Atoms.

Das Crackverhalten des Hochpolymeren spiegelt die an den Oligomeren gefundenen Verhältnisse wieder. Anionisch hergestelltes Polymerisat liefert nur Monomeres, monoradikalisch hergestelltes Polymerisat liefert nur wenig Dimeres neben Monomerem. Abweichend verhält sich Photopolymerisat, das eine viel niedrigere Monomerenausbeute gibt, dafür aber größere Mengen an oligomeren Pyrolyseprodukten. Diese Verhältnisse deuten auf Biradikale bei der Photopolymerisation, wodurch anomale Strukturelemente (1221) in die Polymerisatkette eingebaut werden, die den Ablauf der Crackreaktion stören. Daraus ergibt sich für das ionische Polymerisat ein streng regelmäßiger Bau in 1212-Folge, für das monoradikalische Produkt eine 1212-Struktur mit nur sehr geringen Abweichungen. Das Photopolymerisat hat einen weniger regelmäßigen Bau. [VB 775]

Bergakademie Clausthal

am 15. Februar 1956

M. KERSTEN, Aachen: Über die Wirkung gelöster und heterogen ausgeschiedener Verunreinigungen auf die Magnetisierungsvorgänge ferromagnetischer Stoffe.

Zusammenfassend wurde zunächst über Wirkungen atomdispers gelöster C- und N-Atome sowie heterogen ausgeschiedener Einschlüsse, z. B. Fe_3C in Fe, auf Permeabilität, Hysterese und Nachwirkung magnetischer Werkstoffe und über ebenfalls bekannte Auswertungen dieser Erscheinungen zur Ergänzung chemischer Analysemethoden berichtet. Als Beispiele dienten dabei die magnetische Analyse sehr kleiner C- und N-Gehalte in Eisen (bis herab zu etwa $10^{-4}\%$) und die Bestimmung von Löslichkeitsgrenzen (z. B. Cu in Fe). Der Vortrag betraf sodann unveröffentlichte Untersuchungen zur Theorie der Anfangspermeabilität und des sogenannten ΔE -Effekts (Einfluß von Temperatur oder Magnetisierung auf den Elastizitätsmodul¹⁾). Ähnlich wie bei der Krümmung von Versetzungslinien als Dämpfungsursache in elastisch beanspruchten reinen Metallkristallen²⁾ wird hierbei von der hypothetischen Annahme ausgegangen, daß die Auswölbung (Krümmung) der Bloch-Wände unter dem Druck der Feldenergie in vielen Fällen ein maßgebender Elementarvorgang der technischen Magnetisierungsänderungen ist. Eine solche Auswölbung ist dadurch möglich, daß die aus anderen Beobachtungen bekannten Fehlstellen des Kristallgitters in Form von Versetzungen, Ver-

setzungsknoten oder kleinen heterogenen Einschlüssen als Haftstellen (Fixierpunkte) der Bloch-Wand wirken, die sich zwischen diesen Stellen bei ansteigender Feldstärke auswölbt. Von den quantitativen Ergebnissen der theoretischen Folgerungen und Vergleiche mit bekannten Meßbefunden interessiert den Chemiker hauptsächlich der Befund, daß man auf diesem Wege für viele rekristallisierten Metalle, Legierungen und Mischoxyde zu der gleichen Größenordnung der Abstände der wirksamen Fixierpunkte gelangt, die für Versetzungen und Versetzungsknoten bekannt sind ($10^{-4} \dots 10^{-3}$ cm), und die u. a. auch für chemische Reaktionen, katalytische Vorgänge sowie mechanische und elektrische Eigenschaften von Festkörpern bekanntlich grundlegende Bedeutung haben. Eine primitive Berechnung der Auswölbung der Bloch-Wände in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke liefert überraschend genau die an rekristallisiertem Eisen, Nickel, Kobalt und Mn_2Sb (H-tetrag. Hauptachse, $-34 \dots 16$ °C) von verschiedenen Autoren gemessenen Temperaturgänge der Anfangsuszeptibilität und zwar proportional zu $M_s/\sqrt{K_1}$ bzw. $M_s/\sqrt{K_1 + K_2}$, wenn die gemessenen Temperaturgänge der Sättigungsmagnetisierung M_s und der Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 eingesetzt werden. Vermutlich ermöglichen diese Überlegungen und ersten Vergleiche von Theorie und Experiment später weitere Erkenntnisse über Gitterfehlstellen in Festkörpern. [VB 776]

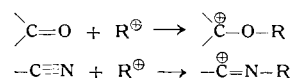
GDCh-Ortsverband Erlangen

am 17. Mai 1956

H. MEERWEIN, Marburg: Reaktionen mit Alkyl-Kationen.

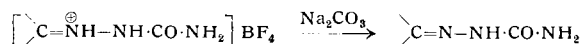
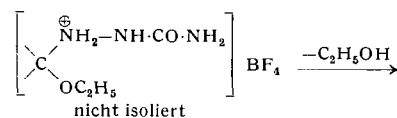
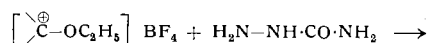
Die Alkylkationen existieren ebenso wie die Protonen nicht in freiem Zustande. Jedoch verhalten sich die Trialkyloxonium-Ionen wie freie Alkylkationen, ebenso wie das Hydroxonium-Ion die Eigenschaften des freien Wasserstoff-Ions zeigt. Auf Grund ihres stark ausgeprägten elektrophilen Charakters besitzen die Alkylkationen die Eigenschaften starker Säuren. Als solche vereinigen sie sich mit sämtlichen einfachen Anionen, sofern dieselben zur Bildung homöopolarer Verbindungen befähigt sind. Ebenso addieren sie sich an alle organischen Basen, ganz gleichgültig ob es sich um Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefel-haltige Basen handelt.

Ebenso wie die Protonen aktivieren die Alkylkationen in diesen Additionsprodukten die C=O- und C=N-Bindung unter Bildung von Carbonium-Ionen mit ausgeprägt elektrophilen Eigenschaften:

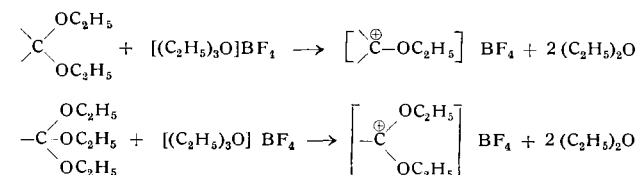


Die Additionsprodukte der Alkylkationen an die organischen Basen sind beständiger, als die entsprechenden Additionsprodukte der Protonen und lassen sich in Form der Fluoroborate oder Hexachloroantimonate meist leicht in reinem Zustande isolieren. Sie eignen sich daher zur Untersuchung säurekatalysierter Reaktionen und gestatten in vielen Fällen die Isolierung der auftretenden Zwischenprodukte.

So läßt sich zeigen, daß bei der säurekatalysierten Semi-carbazon-Bildung nur die freie Base, nicht aber das Salz mit der aktivierten Carbonyl-Gruppe reagiert¹⁾:



Bei der sauren Hydrolyse der Acetale und Orthosäureester treten leicht isolierbare Mono- bzw. Di-alkoxy-carboniumsalze als Zwischenprodukte auf²⁾:



¹⁾ M. Kersten, Z. angew. Physik, im Druck.

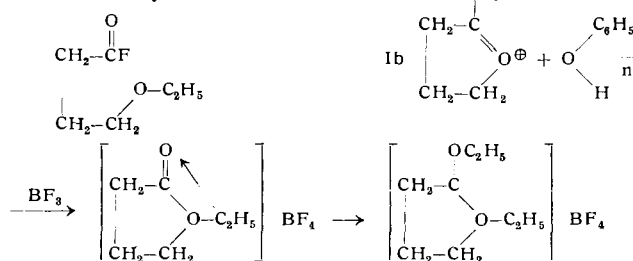
²⁾ J. S. Koehler in „Imperfections in nearly perfect crystals“, Wiley & Sons, New York 1952, S. 197 ff.

¹⁾ J. B. Conant u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 54, 2881 [1932].

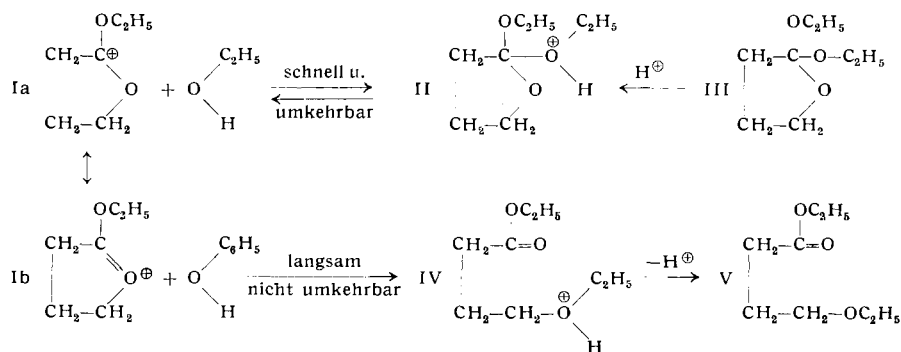
²⁾ Vgl. M. M. Kreevoy u. R. W. Taft, jr., ebenda 77, 5590 [1955].

Bei Verbindungen mit zwei verschiedenen oder verschiedenartig gebundenen Atomen mit unverbundenen Elektronenpaaren gestattet die Umsetzung mit Trialkyl-oxoniumsalzen zu entscheiden, an welches der beiden Atome sich das Alkylation und demgemäß bei den säurekatalysierten Reaktionen auch das Proton addiert. Es ließ sich zeigen, daß bei den Carbonsäureestern, Lactonen, Säureamiden, Lactamen und Thiolactonen die Addition der Alkylkationen in allen Fällen an das Carbonyl-Sauerstoffatom erfolgt.

Bei dem Versuch, das O-Äthylbutyrolactonium-fluorborat mit der Bindung der Äthyl-Gruppe an das Brücken-Sauerstoffatom herzustellen, entstand an dessen Stelle unter Wanderung der Äthyl-Gruppe das isomere Salz mit der Äthyl-Gruppe an dem Carbonyl-Sauerstoffatom:



Sehr eingehend wurde die Einwirkung primärer aromatischer Amine und der Alkohole auf das O-Äthylbutyrolactonium-fluorborat untersucht und der Reaktionsverlauf durch Isolierung der Zwischenprodukte in allen Einzelheiten aufgeklärt. Nachstehend sei nur die sehr glatt verlaufende Umsetzung des O-Äthylbutyrolactonium-fluorborats mit Äthanol schematisch wiedergegeben:



Bemerkenswert ist die mit etwa 60proz. Ausbeute verlaufende säurekatalysierte Umlagerung des α,α -Diäthoxy-tetrahydrofurans (III) in den γ -Äthoxybuttersäureäthylester (V), die über die Zwischenstufen II, Ia, Ib und IV verläuft. [VB 178]

Rundschau

10 Gebote für radiochemische Arbeiten. 1.) Jede Arbeit mit gasförmigem, spritzendem oder staubendem radioaktivem Material muß unter einem geeigneten Abzug ausgeführt werden. 2.) Auf die Tischplatte soll bei der Arbeit immer eine auswechselbare Unterlage gelegt werden, damit eine entstandene Verseuchung sofort beseitigt werden kann. 3.) Ist eine Verseuchung eingetreten, muß der für den Strahlenschutz verantwortliche Betriebs- oder Institutsangehörige sofort benachrichtigt werden. Die Arbeit an diesem Platz darf erst fortgesetzt werden, wenn die Verseuchung beseitigt ist, wovon man sich mit einem geeigneten Meßgerät eindeutig überzeugen muß! 4.) Gefäße und Geräte, die mit stark aktiven Materialien in Berührung gekommen sind, müssen streng von denjenigen getrennt werden, die für Arbeiten mit schwach aktivem Material vorgesehen sind. Beide Gruppen müssen in dieser Hinsicht gekennzeichnet sein. 5.) Langlebige radioaktive Stoffe dürfen niemals in den Ausguß gegossen werden. Glas-Gefäße, die kurzlebige Stoffe enthalten haben, sollen je nach der Stärke der Aktivität in zwei getrennten Ausgüssen für schwache und starke Aktivitäten gereinigt werden. 6.) Um Inkorporationen radioaktiven Materials zu vermeiden, dürfen im radiochemischen Laboratorium keinerlei Manipulationen mit dem Mund (oder der Nase) vorgenommen werden. Hierzu gehört neben dem Pipettieren mit dem Mund und dem Ablecken von Aufklebeschildchen vor allem das streng verbotene: Essen, Rauchen, Küssen, Naseputzen, Rouge auftragen usw. 7.) Es sollen in jedem Falle Gummihandschuhe getragen werden: Die Arbeitskittel sollen am Hals hoch schließen und am Ärmel mit einer gut anliegenden Manschette verschlossen sein. Es empfiehlt sich, Ärmelschützer zu tragen. Ebenso ist das Tragen einer Kopfbedeckung sowie von Labor-Schuhen zu empfehlen. Letzteres vermeidet die Ausbreitung von Verseuchungen im übrigen Betrieb. Die Meßräume dürfen niemals betreten werden, ehe man sich nicht davon überzeugt hat, daß man nicht die geringste Verseuchung an sich trägt. Das gilt besonders für Hände und Füße. 8.) Stark γ -strahlende Materialien sollen — auch innerhalb des Labors — von einem Arbeitstisch zum anderen nur im Schutzbehälter transportiert werden. Sie sollen nur hinter Bleischutz verarbeitet werden. Ungeschützten Präparaten gegenüber soll sich der Arbeitende nur so lange exponieren, wie unbedingt notwendig. 9.) Gefäße mit stark β -strahlenden Materialien sollen stets mit langstieligen Instrumenten gefaßt werden. Sie sollen hinter Plexiglas oder Glas bearbeitet werden. 10.) Die Arbeitsplätze müssen in jeder Beziehung sauber gehalten werden. Alle Glasgefäße und Flaschen müssen hinsichtlich ihres Inhaltes gekennzeichnet sein. Alle Geräte, einschließlich Flaschen, insbesondere aber Gefäße mit radioaktiven Lösungen, müssen sofort nach Gebrauch an den Aufbewahrungsort zurückgebracht werden. Jedes Ansammeln von Staub ist peinlich zu vermeiden. — Die vorstehenden Regeln sind in den einschlägigen Fachauschüssen diskutiert worden. Ein Regelmerkblatt, das in Betrieben ausge-

hängt werden kann, Format DIN A 4, ist auf Anforderung erhältlich bei: Radium-Chemie Dr. v. Gorup KG., Frankfurt/M., Untermainkai 34. —Bo. (Rd 175)

Eine dritte Modifikation des festen Stickstoffs fand C. A. Swenson bei hohen Drucken. Die beiden ersten Modifikationen, der im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisierende α -N₂ und der hexagonal kristallisierende β -N₂ sind aus kalorischen und röntgenographischen Untersuchungen bekannt; ihr Umwandlungspunkt liegt bei 35,6 °K. Bei hohen Drucken — zwischen 3000 und 8000 atm — geht α - und β -N₂ in die Phase des γ -N₂ über. Die Festlegung des Umwandlungsdruckes ist schwierig, da große Reibungseffekte vorhanden sind und ein Überdruck von ungefähr 500 atm zur Erzeugung der notwendigen Umwandlungsgeschwindigkeit erforderlich ist. Der Tripelpunkt der drei Phasen liegt bei 44,5 °K und einem Druck von 4650 atm. Phasendiagramm, Volumen- und Entropieänderung der verschiedenen Umwandlungen sind angegeben. (J. chem. Physics 23, 1963 [1955]). —Wi. (Rd 104)

Wasserbestimmung in rauchender Salpetersäure. Eine Methode, um den Wassergehalt von weißer, rauchender Salpetersäure mit Karl-Fischer-Reagens direkt zu bestimmen, arbeiteten M. L. Moberg, W. P. Knight und H. M. Kindsvater aus. Die Probe (1–2 g) wird mit Pyridin-Dimethylformamid-Lösung über den Neutralpunkt hinaus versetzt und zu dieser Lösung wird Karl-Fischer-Reagens in leichtem Überschuß gegeben. Der Überschuß wird mit eingestellter Methanol-Wasser-Lösung mit Hilfe eines „dead-stop-Indikators“ zurücktitriert. Das Verfahren soll auf 1 % genau arbeiten. Stickstoffdioxid-Gehalte bis 1,5 % stören nicht, sogar Gehalte von 2,5 und 3 % dürften noch brauchbare Werte liefern. Stärker wird die Genauigkeit durch gelöste Metallsalze beeinträchtigt, die Fehlergrenze beträgt dann 5 %. (Analytic. Chemistry 28, 412 [1956]). —Pe. (Rd 147)

Eine Reinigung von Silicium-Metall bis auf einen Gehalt von weniger als 0,01 % Verunreinigungen kann man nach H. von Wartenberg durch Überleiten von SiCl₄ über das in Quarzglas geschmolzene Ausgangsmaterial erreichen. Al, Zn, Fe, Cu u. a. Metalle gehen hierbei als Chloride flüchtig, wobei sich eine entsprechende Menge Silicium elementar abscheidet. Verunreinigungen durch B lassen sich allerdings so nicht beseitigen. An Stelle von SiCl₄ können auch andere Cl-abgebende Gase verwendet werden, wie Cl₂, HCl, die mit Argon als Trägergas stark verdünnt werden müssen. Das Ar darf keinen Sauerstoff enthalten, dagegen schaden kleine Gehalte an Stickstoff nicht. Das gereinigte Silicium enthält 0,03–0,25 % SiO₂, möglicherweise entstanden durch Angriff des geschmolzenen Si auf die SiO₂-Wand unter Bildung von SiO, das z.T. gelöst, beim Abkühlen zu Si und SiO₂ disproportioniert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Si wurde mit 1423 °C bestimmt. (Z. anorg. allg. Chem. 283, 372 [1956]). —Bd. (Rd 134)