

lassen sich aus dem Vergleich zweier Diagramme ziehen, bei denen der Prüfling um die Strahlenrichtung als Achse um 90° gedreht ist. Nach diesem Verfahren machen sich besonders bemerkbar Grenzen von Entmischungsbereichen, Texturen und mechanische Spannungen. In grobkörnigen Produkten überwiegen die ersten beiden Erscheinungen.

D. STARK, München: *Feldemission mit Pd-Spitzen*.

Bei der Untersuchung der Feldemission von Pd bereitet die Reinigung der Spitzen von Restgasen Schwierigkeiten, die auf den relativ niedrigen Schmelzpunkt von Pd zurückzuführen sind<sup>1)</sup>. Bei Rh und Ir genügt Abätzen mit Flußsäure und Reinigen durch Ausheizen. Man kann sich nun bei Pd so helfen, daß man die Pd-Spitzen erst durch hohe Felder oder Ausheizen (12 h auf 520 °C) abbaut, bis nur noch eine homogene Emission zu beobachten ist. Anschließend wird aus einer fremden Quelle, die vorher entgast wurde, Pd aufgedampft. Man erhält einwandfreie Feldemissionsbilder.

W. WAIDELICH, München: *Zusammenhang zwischen der Struktur der Silberbromid-Körner und der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen*.

Aus Röntgenmessungen (Abhängigkeit der Halbwertsbreite von Debye-Scherrer-Linien vom Bragg'schen Winkel) an zahlreichen photographischen Emulsionen ergab sich ein stochastischer Zusammenhang zwischen innerem Kornaufbau und Empfindlichkeit: Je höher die Empfindlichkeit, desto kleiner die Größe der kohärenten Bereiche. Das latente Innenbild entsteht demnach hauptsächlich an den Grenzen der kohärenten Gitterbereiche, die nach heutiger Auffassung vorwiegend aus Versetzungslinien aufgebaut sind. Im Inneren eines ungestörten AgBr-Gitters ist also kein Platz für ein wachsendes Zentrum des latenten Bildes vorhanden. Dieser Sachverhalt kann durch einen photographischen Test bestätigt werden: Bei getrennter Entwicklung der an der Oberfläche und im Korninneren gebildeten Entwicklungszentren findet man, daß bei hochempfindlichen Emulsionen mit zahlreichen

<sup>1)</sup> K. Caspary u. E. Krautz, Z. Metallkunde 49, 3 [1958].

inneren Korngrenzen das Innenbild vergleichsweise viel stärker ausgeprägt ist als bei unempfindlichen Emulsionen, deren Körner wenig Störungen im kristallinen Aufbau zeigen. [VB 74]

## GDCh-Ortsverband Saar

am 12. Juni 1958 in Saarbrücken

H. CORDES, Braunschweig: *Viscosität und Oberflächenspannung schmelzflüssiger Metalle*.

Die experimentelle Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung und der Oberflächenspannung im Bereich der Legierungsreihe des Zweistoffsystems Blei-Zinn führt zu Werten, die eine Besonderheit der Legierung eutektischer Zusammensetzung bereits bei Temperaturen erkennen lassen, die weit über dem Schmelzpunkt liegen. Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Viscosität wird durch die Theorie des freien Volumens von Eyring in guter Genauigkeit wiedergegeben. Die mangelnde Wiedergabe der Absolutwerte legt eine gewisse Modifikation der Eyring'schen Vorstellung nahe. Die große Ähnlichkeit im Temperatur-Viscositätsverhalten der eutektischen Legierung macht die Annahme eines vergleichsweise hohen Ordnungszustandes der eutektischen Schmelze wahrscheinlich. Die Ermittlung der Oberflächenkonzentration an der Komponente mit der kleineren Oberflächenspannung bestätigt den von Bircumshaw gezogenen Schluß, daß die Oberfläche einer flüssigen eutektischen Schmelze bei der eutektischen Temperatur von einer einatomaren Schicht von Blei-Atomen gebildet wird. Die Grenzflächenkonzentration von Blei fällt zu beiden Seiten der eutektischen Konzentration stark ab. Die Folgerungen aus den Viscositätsmessungen werden durch die Messungen der Oberflächenspannung bestätigt.

Die überragende Bedeutung des eutektischen Legierungsanteils in schmelzflüssigen Metallen wird durch eine eingehende Betrachtung des Lötvorganges erkennbar. Die Eigenschaften der kompakten Lote, die Festigkeit der Lotverbindung, das Fließ- und Formfüllungsvermögen u. a. m. werden einheitlich gedeutet. [VB 67]

## Rundschau

**Die Verbrennung von Metallen in Sauerstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen** untersuchten A. V. Grosse und J. B. Conway. Eine Anordnung ähnlich einem Acetylen-Brenner gestattet die getrennte Zufuhr von Metall(pulver) und Sauerstoff. Untersucht wurden Al, Mg, Fe, Mn, Si, Ti, Zr, Ca, Mg/Al-, Ca/Si-, Zr/Si-, Al/Si-Legierungen sowie einige Carbide. Das Metallpulver muß feiner als 200 mesh sein. Metallpulver und Sauerstoff müssen aus der Brenndüse mit einer bestimmten Mindestgeschwindigkeit austreten (unter Druck), um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern. Die Strömungsgeschwindigkeit hängt von der Partikelgröße ab und beträgt z. B. für Al 4–6 µ 30 m/sec. Flammentemperaturen Al/O<sub>2</sub> > 3500 °K (1 atm), 4400 °K (10 atm); Mg/O<sub>2</sub> < 2800 °K. La, Zr, Hf, Th/O<sub>2</sub> ~ 4800 °K. (Ind. Engng. Chem. 50, 663 [1958]). – Gä. (Rd 250)

**Papierchromatographische Trennung von Trithionen** versuchte L. Jirousek. Sie gelingt nur auf präpariertem Papier (1. 30 % äthanolische Formamid-Lösung. 2. 20 % petrolätherische Ligroin- (190–210 °C)-Lösung). Mobile Phase: für 1. Petroläther, für 2. 80 % Äthanol. Technik: absteigend, auf Whatman 1, in schmalen, mit Filtrierpapier ausgekleideten Kammern kleinen Rauminhalts. Die Gefäße müssen mit Lösungsmittel-Dampf völlig gesättigt sein, da die Trithione sich mit dem Lösungsmittel verflüchtigen. Fixierung der Trithion-Flecke mit frischem Eisen(III)-chlorid (10 %)-Eisen(III)-cyanid (1 %)-Gemisch, 1:1. Die blauen Flecke werden mit verd. HCl stabilisiert. Laufgeschwindigkeit für formamid-imprägniertes Papier 30 cm/100 min. (Naturwissenschaften 45, 211 [1958]). – Gä. (Rd 252)

**Die Bestimmung von γ-Mengen Fluorid** beschreibt H. M. Nielsen. Zur Anreicherung von Fluorid und Befreiung von störenden Ionen wird an Dowex-1 (Acetat-Form) adsorbiert und Fluorid mit steigenden Mengen Na-Acetat eluiert. Die Farbbildung mit Eriochrome Cyanin R, Zirkonylnitrat-dihydrat und HCl wird kolorimetrisch bei 527,5 mµ gemessen. Es sind 1 bis 10 γ Fluorid erfaßbar. Die Genauigkeit beträgt 5 % der Fluorid-Menge. Die Methode eignet sich zur Bestimmung in tierischen Geweben, Luftproben, usw. (Analytic. Chem. 30, 1009 [1958]). – Ma. (Rd 259)

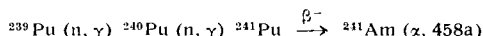
**Nitrosonium-bromtetrafluorid, NO(BrF<sub>4</sub>)**, wurde von A. Chrétien und P. Bouy durch Umsetzung von Nitrosylfluorid mit BrF<sub>3</sub> bei 20 °C oder aus NO und BrF<sub>3</sub> erhalten. Die oktaedrisch kristallisierende Verbindung, d = 2,85, reagiert heftig mit kaltem Wasser. Mit SiF<sub>4</sub>-Dampf entstehen bei 20 °C BrF<sub>3</sub> und (NO)<sub>2</sub>(SiF<sub>4</sub>). Die zwischen NO(BrF<sub>4</sub>) und K(BrF<sub>4</sub>) bestehende enge kristallographische Beziehung spricht für die Existenz des (NO)<sup>+</sup>-Kations. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 2493 [1958]). – Ma. (Rd 260)

**Die Kristallstruktur des Azurits**, Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, haben G. Galtow und J. Zemann neu bestimmt. Bei der Überprüfung der Brasseur'schen Struktur<sup>1)</sup> fanden sie Fehler in den Sauerstoff- und Kohlenstoff-Lagen. Die neuen Werte: a = 5,00 Å; b = 5,85 Å; c = 10,35 Å; β = 92°20'; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c-C<sub>2</sub>h; Zellinhalt: Cu<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Die Abstände Cu←O (Carbonat bzw. Hydroxyl) betragen 1,88 bzw. 2,05 Å. Jeder O aus Carbonat gehört auch einem Cu an; die OH verbinden jeweils drei Cu-Atome. O aus Carbonat und Hydroxyl umgeben die Cu-Atome planar quadratisch. (Naturwissenschaften 45, 208 [1958]). – Gä. (Rd 249)

**Arsen im Haar**. Die radioaktive Aktivierungsanalyse ist für Arsen besonders empfindlich und erlaubt die Bestimmung des Arsengehaltes von Einzelhaaren. In diesem Zusammenhang fanden J. M. A. Lenihan und Mitarbb., daß Haare von weiblichen Laborangestellten bis zu 4,2·10<sup>-3</sup> % As enthielten, während der normale Gehalt bei weniger als 10<sup>-4</sup> % liegt. Es stellte sich schließlich heraus, daß zwei als Haarwaschmittel dienende Präparate Arsen enthielten. Daraus war es beim Waschen der Haare offensichtlich absorbiert worden. Anscheinend war Arsen in die verwendeten Sulfonate der Waschmittel über den Bleikammerprozeß zur Schwefelsäure-Herstellung aus dem Pyrit dorthin gelangt. Nach Rücksprache mit den Herstellern konnte durch Verwendung von Kontaktschwefelsäure der As-Gehalt auf das normale Maß herabgedrückt werden. (Nature [London] 161, 1464 [1958]). – Se. (Rd 247)

<sup>1)</sup> H. Brasseur, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 82, 195 [1932].

**Isolierung von  $^{241}\text{Americium}$  in 100-mg-Mengen aus Reaktor-Ablaugen, die bei der Brennstoffelement-Aufarbeitung anfallen** beschreibt *F. Weigel*.  $^{241}\text{Am}$  bildet sich im Reaktor durch die Reaktion



Es reichert sich mit den Seltenen Erden an, von denen die Trennung schwierig ist: Lanthaniden und Actiniden werden als Fluoride gefällt, diese mit Borsäure/ $\text{HNO}_3$  aufgeschlossen; dann wird in das Hydroxyd übergeführt. Aus der Lösung der Hydroxyde in  $\text{HNO}_3$  wird Pu mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Peroxyd abgetrennt. Am-La-Trennung durch Extraktion mit Thenoyl-trifluoro-aceton; Feinreinigung nach der LiCl-Methode durch Lösen der Chloride in 12,5 m LiCl-Lösung und Adsorption an Dowex-A-1-Säulen. La wird dabei nicht festgehalten. Es wurden so 140 mg  $^{241}\text{Am}$  in nahezu spektralreinem Zustand gewonnen. Aktivität: 1 mg  $^{241}\text{Am}$  emittiert  $\sim 7,06 \cdot 10^9 \alpha$ -Teilchen/min. Kompakte Salze zeigen im Dunkeln eine schwache orangefarbene Lumineszenz. (Z. anorg. allg. Chem. 294, 294 [1958]). —Gä.

(Rd 251)

**Polytetrafluoräthylen** läßt sich nur relativ schwer mit anderem Material verkleben. Bekannt war bisher das „Anätzen“ der Oberfläche mit Na in flüssigem  $\text{NH}_3$ . *E. R. Nelson, T. J. Kilduff* und *A. A. Benderly* untersuchten die Einwirkung von Komplexen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Naphthalin) und Na auf Teflon-Oberflächen: das Material färbt sich grau bis braun; die Oberfläche wird bis zu  $10^{-3}$  mm Tiefe angegriffen. So behandeltes Teflon läßt sich hervorragend verkleben (mit Epoxharzen). Bei Reißversuchen erwiesen sich die Klebestellen als fester als das Material selbst. Zugfestigkeit etwa 120 kg/cm<sup>2</sup>. (Ind. Engng. Chem. 50, 329 [1958]). —Gä.

(Rd 255)

**Über die Oxydation von Thiolen zu Disulfiden mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$**  berichten *L. Field* und *J. E. Lawson*. Die Reaktion verläuft glatt bei Alkyl-, Aryl- und substituiertem Aryl-, sowie Benzyl- und heterocyclischen Thiolen, mit geringerer Ausbeute bei Acylthiol. 2-Mercapto-äthanol wird nicht (wie ein Glykol) gespalten, sondern zum entspr. Disulfid oxydiert. Auch beim Gemisch von 2-Mercapto-äthanol mit Pinakol wurde in Benzol-Lösung zum Disulfid oxydiert, während im Lösungsmittelsystem Methanol/Benzol auch Spaltung des Pinakols (bis zu 21 %) eintritt. 2-Carboxythiophenol wird mit 95 % Ausbeute zum Disulfid oxydiert, während 2-Aminothiophenol nur zu 21 % zum Disulfid oxydierbar ist. Wahrscheinlich wird letzteres auch zu Azo-Verbindungen oxydiert. Oxydationsäquivalent: 1 Mol  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  oxydiert 2 Moll. Thiol. (J. Amer. chem. Soc. 80, 838 [1958]). —Gä.

(Rd 253)

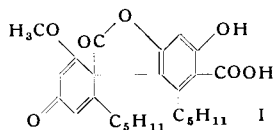
**Polymethylol** erhielten *C. C. Unruh* und *D. A. Smith* bei alkalischer Hydrolyse von Poly-vinylencarbonat. Es wurde ein Produkt erhalten, dessen Löslichkeitsverhalten mit dem für ein Polymeres der Konstitution  $-(\text{CH}-\text{CH}-)_n$  zu erwartenden übereinstimmt.



Die Herstellung gelang durch Suspendierung des Poly-vinylencarbonats in n NaOH, wobei das Polymere bald in Lösung geht und ca. 1 min später das Hydrolysat als weißes Pulver ausfällt. Polymethylol ist in Wasser bis zu 140 °C sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es löst sich in heißem Dimethylsulfoxyd und quillt in siedendem Dimethylformamid. Durch Umsetzung in heißem Dimethylsulfoxyd wurden verschiedene Derivate, wie Acetat, Zimtsäureester und Phenylurether, erhalten. (J. org. Chemistry 23, 625 [1958]; vgl. auch J. Polymer Sci. 27, 281 [1958]). —Ma.

(Rd 262)

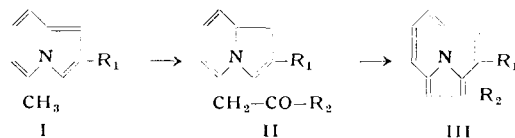
**Die Konstitution von Pikrolieheninsäure** klärte *C. A. Wachtmeister* auf. Pikrolieheninsäure,  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_7$ , Fp 184–187 °C (Zers.), ist ein Bitterstoff aus der Flechte *Pertusaria amara* (Ach.) Nyl.



Die gefundene Struktur I steht in Übereinstimmung mit UV- und IR-Spektren (Acta chem. scand. 12, 147 [1958]). —Ma.

(Rd 263)

**Cyclazine, eine neue Klasse aromatischer Verbindungen** synthetisierten *V. Boekelheide* und *R. J. Windgassen*. Aus 5-Methyl-pyrrocolin, I, wird mit n-Butyl-Li und Dimethylformamid das Keton II dargestellt (Fp 125–127 °C). Letzteres wird in Eisessig in das Cyclazin III, Fp 65–66 °C umgewandelt ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ). Aus 2-Phenyl-5-methylpyrrocolin und N,N-Dimethylbenzamid erhält man nach dem gleichen Verfahren die Diphenyl-Verbindung ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ), Fp 143 °C.



Die Cyclazine sind — im Gegensatz zu Pyrrocolinen — ungewöhnlich stabil gegen Luft, Licht und Wärme. Die Verbindungen sind nichtbasisch. (J. Amer. chem. Soc. 80, 2020 [1958]). —Gä. (Rd 257)

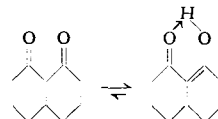
**Die Dehydratisierung nichtsubstituierter Säureamide durch  $\text{POCl}_3$  in Gegenwart von Pyridin** untersuchten *R. Delaby, G. Tsatsas* und *X. Lusinchi*. Wasserfreies Pyridin beschleunigt erheblich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung und ermöglicht eine besonders glatt verlaufende Herstellung der Nitrile, häufig mit einer erheblichen Ausbeute-steigerung. Die Reaktion wird unter Rückfluß vorgenommen. Erhaltene Ausbeuten an Nitrilen: Benzonitril 95 %; p-Nitro-benzonitril 94 %; 2,3-Dimethoxy-benzonitril 100 %; o-Phthalsäuredinitril 71 %; Zimtsäure-nitril 88 %; 3-Cyan-pyridin 90 %; 2-(3',4'-Dimethylmethylen-dioxy-phenyl)-4-cyan-chinolin 98 %. (Bull. Soc. chim. France 1958, 409). —Ma.

(Rd 264)

**Die Pyrolyse von Chlorbenzol** liefert bei 770–800 °C vorwiegend HCl,  $\text{H}_2$  und p,p'-Dichlor-diphenyl, bei 800–850 °C unter Ringspaltung in hoher Ausbeute Vinylchlorid. Bei noch höheren Temperaturen erscheinen als Hauptprodukte wiederum HCl,  $\text{H}_2$  und Dichlor-phenyl. (Transactions Faraday Soc. 54, 381 [1958]). —Ma.

(Rd 266)

**Dekalindion-(1.8), ein sterisch eis-fixiertes Enol**, synthetisierten *H. Stetter* und *U. Milbers* aus  $\gamma$ -[3-Oxo-cyclohexyl]-buttersäure-äthylester durch Esterkondensation mit Na-Äthylat (Ausbeute 71 %). Die Verbindung,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Fp 55–56 °C, gibt mit Metallen



Chelat-Komplexe, ein Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon, Fp 184 bis 185 °C, mit Hydrazin ein Pyrazol, mit Hydroxylamin ein Isoxazol. Sie liegt praktisch vollständig in der Enol-Form vor, hat eine äußerst geringe Acidität, reagiert nicht mit Diazomethan und ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Die ausgeprägte Enolisierungstendenz beruht darauf, daß die Ausbildung der enolischen Doppelbindung keine Einschränkung der freien Drehbarkeit benötigt, und die sterische Fixierung der Chelat-Form die Enolisierung fördert. (Chem. Ber. 91, 977 [1958]). —Ma.

(Rd 261)

**Hyperkonjugation mit  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -ständigem Wasserstoff** folgert *S. G. Beech* aus einem Vergleich der Hydrierungswärmen alkyl-substituierter Äthene. Z. B. haben 2,2-Dimethyl-buten-(3) (I) und Propylen (II) nahezu die gleiche Hydrierungswärme. Es müssen also die neun in (I) zur Doppelbindung  $\beta$ -ständigen H-Atome zusammen einen etwa gleichgroßen Hyperkonjugations-Effekt ergeben wie die drei  $\alpha$ -ständigen H-Atome in (II). Allgemein ergibt sich für die Hyperkonjugations-Energie H (kcal/mol) von Äthenen mit einer Alkyl-Gruppe neben der Doppelbindung die empirische Beziehung:

$$H = 0,8a + 0,3b + 0,18c + 0,07d,$$

wobei a, b, c und d die Anzahlen der  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -ständigen H-Atome bedeuten. (Nature [London] 187, 1617 [1958]). —Hg.

(Rd 291)

**Cyclisierungsreaktionen mit Hydrazin** beschreiben *R. G. R. Bacon* und *W. S. Lindsay*. So reagieren Diphenyl-2,2'-dialdehyde mit Hydrazin in polaren Lösungsmitteln zwischen 0 ° und 100 °C nahezu quantitativ unter Bildung von Phenanthrenen. Diphenyl-2,2'-dialdehyd lieferte in essigsaurer Lösung bei Rückflußtemperatur zu 95 % Phenanthren. Ähnlich verläuft die Cyclisierung mit 2,2'-Diacetyl-diphenylen. Aus 2,2'-Diacetyl-diphenyl wurde in propionsaurer Lösung bei Rückflußtemperatur zu 27 % 9,10-Dimethyl-phenanthren erhalten. In anderen Lösungsmitteln (Äthanol, Essigsäure) entstehen daneben noch Azine. (J. chem. Soc. [London] 1958, 1375, 1382). —Ost.

(Rd 271)

**Poly-sulfobetaine, eine neue Gruppe von Polyampholyten**, synthetisierten *R. Hart* und *D. Timmerman*. Die Sulfobetaine polymerer tert. Amine sind durch Reaktion monomerer tert. Basen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, mit Sultonen, Estern von Hydroxysulfonsäuren und anschließende Polymerisation der monomeren Sulfobetaine erhältlich. Die Ausgangsverbindungen müssen gut trocken sein. Ferner sind Poly-sulfobetaine durch direkte Reaktion poly-

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} & & (-\text{CH}_2-\text{CH})_n^- \\ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \end{array} \\ \text{I} \quad (\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3 & & (\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} & \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} & \\ \text{(I)} & & \text{(II)} \end{array}$$

517