

562 m μ ; den gleichen Verlauf der Extinktionskurve hat das Umsetzungsprodukt von Phloroglucin-trimethyläther mit p-Methoxyzimtaldehyd in Methanol-HCl (II; n = 1).

Den desvinylogenen Monomethin-Farbstoff (I; n = 0) haben wir aus 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd und Phloroglucin-trimethyläther als beständige Substanz, den vinylogenen Pentamethinfarbstoff (I; n = 2) entspr. aus Glutaconaldehyd in Acetanhydrid-HCl als unbeständige blaue Farblösung erhalten.

Alle Verbindungen besitzen Indikatoreigenschaften. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen den Analoga mit unsubstituiertem Grundkörper (III)²⁾ und den durch p-Dimethylamino-Gruppen begrenzten Polymethinen (IV)³⁾:

	n = 0	n = 1	n = 2
III	420 m μ	485	555
I	518	562	648
IV	610	692	790

Eingegangen am 13. Juni 1961 [Z 100]

¹⁾ G. Zinner, Vorträge in Marburg, 7. 3. 1960 und Kiel, 8. 12. 1960. —
²⁾ K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 [1961]. — ³⁾ R. Wizinger, Chimia 15, 89 [1961].

Uranate der 1. und 2. Nebengruppe

Von Dr. F. WEIGEL und cand. chem. S. NEUFELDT¹⁾

Transuran-Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

Die Uranate von Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ und Hg²⁺ wurden dargestellt durch Auflösen der stöchiometrischen Mengen der Metalloxyde und von U₃O₈ in konz. Salpetersäure, Eindunsten dieser Nitrat-Lösungen und Erhitzen der trockenen Nitratgemische. Dabei wurde zur Darstellung von CuUO₄ (kaffeebraun), ZnUO₄ (zinnoberrot) und CdUO₄ (ockerfarben) das Nitratgemisch 6 h auf 600 °C, beim HgUO₄ (kadmiorange) das Nitrat-Gemisch im Verlauf von 2,5 h auf 300 °C, 350 °C und am Ende kurz auf 400 °C erhitzt. Zur Darstellung von Silberuranat wurde ein stöchiometrisches Gemenge von Ag₂O und UO₃ 15 h auf 240 °C erhitzt und dabei zwischendurch mehrmals in einer Reibschale verrieben; Ag₂UO₄ ist umbrabraun.

Die Bildung der Uranate wurde durch Röntgen-Beugungsaufnahmen und Analysen belegt.

Eingegangen am 29. Mai 1961 [Z 99]

¹⁾ Diplom-Arbeit S. Neufeldt, München 1961.

Versammlungsberichte

Physikalische Gesellschaft Hessen-Mittelrhein-Saar

21. bis 22. April 1961 in Bad Nauheim

Aus den Vorträgen:

J. FRANZEN und H. HINTENBERGER, Mainz: *Massenspektroskopische Untersuchungen über die Bildung vielatomiger Molekül-Ionen der Elemente Be, Mg, Al, Ti, Fe und Cu im Hochfrequenzfunken.*

Untersuchungen von Dörnenburg und Hintenberger¹⁾ über die Häufigkeitsverteilung von Molekülionen C_n⁺ im Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden, bei denen Kohlenstoff-Molekülonen bis C₂₈⁺ gefunden wurden, hatten eine charakteristische Häufigkeitsverteilung ergeben, über deren Deutung auf Grund quantenmechanischer Berechnungen von Pitzer und Clementi²⁾ demnächst berichtet werden wird³⁾. Durch diese Arbeit angeregt, wurden auch andere Elemente untersucht, wobei im Hochfrequenzfunken vielatomige Molekülionen bis Be₂⁺, Al₁₄⁺, Fe₈⁺, Mg₇⁺, Cu₇⁺ und Ti₇⁺ gefunden wurden.

Der Hochfrequenzfunken brannte zwischen Elektroden aus den betreffenden Metallen im Vakuum. Die entstehenden Ionen wurden in einem Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen auf Ilford-Q-Platten nachgewiesen. Die Häufigkeiten der einzelnen vielatomigen Molekülionen wurden aus den Schwärzungen der Photoplatte ermittelt.

Die Häufigkeit der Molekülionen Fe_n⁺, Cu_n⁺, Mg_n⁺ und Ti_n⁺ nimmt mit wachsender Atomzahl n rasch monoton ab, wobei zwischen den einatomigen Ionen und den gerade noch meßbaren Fe₈⁺, Cu₇⁺, Mg₇⁺ und Ti₇⁺ ein Häufigkeitsunterschied von 5 bis 6 Zehnerpotenzen besteht. Die Häufigkeitsverteilung des Aluminiums, das Molekülionen bis Al₁₄⁺ aufwies, wurde bis Al₇⁺ genau vermessen. Dabei hebt sich Al₇⁺ durch erhöhte Häufigkeit aus der sonst monoton fallenden Kurve heraus. Die Häufigkeit der Beryllium-Molekülionen Be_n⁺ nimmt mit wachsendem n verhältnismäßig wenig ab; so besteht zwischen Be₂⁺ und Be₇⁺ nur ein Unterschied von knapp 3 Zehnerpotenzen. Wie schon festgestellt wurde⁴⁾, neigt auch BeO im Dampf zur Bildung von Polymeren (BeO)_n. Da in der benutzten Be-Probe 1,05 % BeO enthalten war, konnten auch (BeO)_n⁺-Ionen bis (BeO)₅⁺ nachgewiesen werden. Es traten ferner sämtliche Komplexe Be_nO_m⁺ mit m < n auf, wobei jeweils Komplexe der Form Be_nO_{n-1}⁺ besonders häufig waren.

S. GARBE, Aachen: *Zur Gasabgabe von Gläsern.*

Zur kontinuierlichen Messung von Menge und Art der beim Ausheizen von Gläsern freigesetzten Gase wurden ein Membranmanometer und ein Omegatron als Partialdruckmesser verwendet. Die Adsorption des aus Gläsern freigesetzten Wassers an den Ober-

flächen des Meßsystems wurde durch Heizen des Meßsystems auf 200 °C weitgehend herabgesetzt. Die Analyse der Gasabgabekurven in Abhängigkeit von der Entgasungszeit ermöglichte eine Trennung von Oberflächen-, Randschicht- und Volumengasabgabe.

Von der Oberfläche der Gläser desorbieren außer H₂O und CO₂ noch CO, N₂, H₂, A, CH₄ und höhere Kohlenwasserstoffe. Verwitterte Gläser zeigen eine erhöhte Gasabgabe von H₂O und CO₂ aus einer dünnen Randzone.

Die Gasabgabe von H₂O und CO₂ aus dem Inneren der Gläser wird durch einen Diffusionsprozeß bestimmt, während für alle anderen Gase die Diffusionsrate kleiner als 1 % der Diffusionsrate von H₂O ist. Dabei ist die Aktivierungsenergie für die H₂O-Abgabe größer als für die CO₂-Abgabe. Bei Temperaturen über 300 °C überwiegt daher die H₂O-Abgabe.

Bei ausgeheizten Gläsern ist bei Zimmertemperatur außer der Desorption von adsorbierten Gasen (H₂O, CO₂) die Durchlässigkeit für atmosphärisches Helium bestimmend für die Gasabgabe. Die gemessenen Helium-Durchlässigkeiten zeigen eine starke Abhängigkeit vom Gehalt der Gläser an glasbildenden Oxyden (SiO₂ + B₂O₃ + P₂O₅). Die Aluminiumsilicat-Gläser haben wegen der Stellung des Aluminiums als Füllstoff im Glasnetzwerk eine besonders niedrige Helium-Durchlässigkeit, zeichnen sich aber auch durch besonders niedrige Diffusionskoeffizienten für H₂O und CO₂ aus.

G. KIENEL, Hanau/M.: *Erfahrungen beim Bau von Ultrahochvakuumanlagen.*

Da bei Ultrahochvakuum-Apparaturen eine gründliche Entgasung bei mehreren 100 °C notwendig ist, werden im allgemeinen zum Abdichten von Flanschen statt der in der Hochvakuumtechnik üblichen Gummidichtungen Metalldichtscheiben oder Metaldichttringe vorzugsweise aus Al, Ag oder Au verwendet. Mit den heute empfindlichsten Nachweismethoden sind dann keine Lecks mehr feststellbar. So wird z. B. in einer Ganzmetallapparatur (Volumen 53 l, Oberfläche 2 m²), die mit insgesamt 13 mit Aluminium abgedichteten Flanschen ausgerüstet ist, durch eine Getter-Ionenpumpe ohne Magnetfeld seit über 17 Monaten ständig ein Druck von 3,5 · 10⁻¹⁰ Torr aufrechterhalten. Die Dichtheit dieser Apparatur ist so gut, daß selbst nach mehrtägigen Strom- und Kühlwasserausfällen im ungünstigsten Fall ein Druckanstieg auf 8 · 10⁻⁸ Torr zu verzeichnen war. Allerdings sind Metaldichtungen gegenüber mechanischen Beschädigungen und thermischer Belastung störanfällig. Dieser Nachteil kann ausgeschaltet werden, wenn man zur doppelwandigen Bauweise mit Zwischenvakuierung übergeht. Dabei kann der auf Zimmertemperatur befindliche äußere Behälter mit Gummi gedichtet werden, während für den ausheizbaren inneren Behälter keine Dichtungen notwendig sind, da aus dem Zwischenvakuum nur wenig Gas über die Diffusionspalte in den Höchstvakuumbehälter gelangt⁵⁾.

⁵⁾ G. Kienel u. A. Lorenz, Vakuum-Techn. 9, 217 [1960].

¹⁾ Z. Naturforsch. 14a, 765 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 81, 4477 [1959].

³⁾ H. Hintenberger, E. Dörnenburg u. J. Franzen, Z. Naturforsch., im Druck.

⁴⁾ W. A. Chupka, J. Berkowitz u. C. F. Giese, J. chem. Physics 30, 827 [1959].

In einer größeren Metallapparatur mit doppelwandig ausgebildetem Rezipienten (Nutzvolumen 50 l), der mit zahlreichen Strom-, Hochspannungs- und Drehdurchführungen sowie mit einem Schauglas von 80 mm \varnothing ausgerüstet war, konnte mit einer Getter-Ionenpumpe in der Regel ein Endvakuum von $1 \cdot 10^{-9}$ Torr, in Einzelfällen sogar ein Endvakuum von $4 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht werden. Der Druck im Zwischenvakuum lag bei $3 \cdot 10^{-6}$ Torr.

WERNER SCHMIDT, Berlin-Dahlem: *Untersuchungen mit einem Feldionenquellen-Massenspektrometer über die Systeme Pt/H₂O, Ir/H₂O und W/H₂O.*

Nach einem Grundgedanken von M. Drechsler und in Zusammenarbeit mit ihm wurde ein Feldionenquellen-Massenspektrometer entwickelt. Die Feldionenquelle besteht aus einer Rohrlinsenordnung und ihre Bauart ermöglicht es, die Oberfläche der Spitze, an der die Ionen gebildet werden, feldelektronenmikroskopisch zu beobachten. Die grundlegenden Untersuchungen am System W/H₂O von Inghram und Gomer sowie insbes. von Beckey wurden erweitert und auf andere Systeme ausgedehnt. Die Feldstärkeabhängigkeit der Spektren wurde systematisch für Pt/H₂O, Ir/H₂O und W/H₂O gemessen. Die Ionenströme setzen oberhalb einer Grenzfeldstärke sprunghaft ein, die für Pt/H₂O bei 61

MV/cm, für Ir/H₂O bei 51 MV/cm und für W/H₂O bei 20 MV/cm liegt. In den Spektren für die Systeme Pt/H₂O und Ir/H₂O treten neben den schon vom System W/H₂O her bekannten Linien des Wassers (H₃O⁺·(H₂O)_n, n = 0, 1, 2, 3) mit zunehmender Feldstärke die Ionenarten H₂O⁺ und O₂⁺ auf. Die zuletzt genannten Ionen sind als Reaktionsprodukte der bei der H₃O⁺-Bildung zurückbleibenden OH-Radikale zu deuten. Im Verlauf der Spektren bei Pt-Spitzen mit (001)-Orientierung und (111)-Orientierung zeigte sich kein Unterschied. Beim System W/H₂O wurden neben den Linien des Wassers noch zahlreiche Wolframoxyd-Ionen und Wolframoxyd-Ionen mit angelagerten H₂O-Molekülen in verschiedenen Oxydations- und Ionisierungszuständen nachgewiesen. Damit wurde der von Mulson und Müller entdeckte sog. „Wasserätzeffekt“ direkt gemessen. Bei Spitzen aus Pt und Ir trat zwischen 60 und 120 MV/cm kein „Wasserätzeffekt“ auf.

Nach einer Annahme von Beckey entstehen die H₃O⁺-Ionen durch den Dissoziations-Feldeffekt (Onsager). Die nach dieser Theorie zu erwartenden OH⁻-Ionen konnten im Falle von W/H₂O nicht nachgewiesen werden. Es wird deshalb angenommen, daß die H₃O⁺-Ionen während einer Art Felddesorption nach Gomer und Müller entstehen.

[VB 464]

Verein der Textilchemiker und Coloristen

3. bis 6. Mai 1961 in Baden-Baden

Nach dem Tode von Prof. Dr. E. Elöd im November 1960 wurde Dr. W. Christ von der Mitgliederversammlung am 3. 5. 1961 zum neuen Präsidenten des Vereins gewählt.

Aus den Vorträgen:

H. RATH, Tübingen-Lustnau und M. PÄSSLER, Reutlingen: *Über die Bindung der Reaktiv-Farbstoffe an Cellulose.*

Bei der Reaktion Farbstoff-Cellulose sollte eine -C'-O-C-Bindung mit einer Absorptionsbande zwischen 8,3 und 9,5 μ entstehen. IR-Messungen an Cellulosepulvern zeigten tatsächlich das Auftreten dieser Bande bei 9,2 μ , wobei allerdings Reaktiv-Farbstoffmodelle ohne Chromophore-Gruppen verwendet werden mußten, weil die eigentlichen Farbstoffe selbst im fraglichen Spektralbereich stark absorbieren.

Als geeignete Modelle erwiesen sich: 2-(4'-Carboxy-phenylamino)-4-(4''-nitro-phenylamino)-5-chlortriazin und 2,4-Bis(4'-carboxy-phenylamino)-5-chlortriazin.

Die Eigenabsorption der Cellulose im Bereich von 9 μ wurde durch Verwendung eines Zweistrahlengerätes kompensiert. Damit ist ein direkter Beweis für die kovalente Bindung Farbstoff-Faser erbracht.

A. AGSTER, Reutlingen: *Theorie und Praxis bei der Natriumchlorit-Bleiche.*

Nach vorliegender Untersuchung ist frei werdender Sauerstoff das bleichende Agens in der Natriumchlorit-Bleiche und nicht Chlordioxyd, wie von anderer Seite angegeben wird. Der Sauerstoff soll nach folgender Gleichung entstehen:



was im Gegensatz zu bisher anerkannten Reaktionsgleichungen von Hefti steht, der die Zersetzung über Chlorit-Ion zu Chlorid-Ion und Sauerstoff formuliert.

Sauerstoff-Bildung über die nicht dissoziierte chlorige Säure erklärt im Gegensatz zur Formulierung über das Chlorit-Ion die bekannte p_H-Abhängigkeit der Bleichaktivität. Die Bildung von Salzsäure bei der Umsetzung der chlorigen Säure erklärt die Autokatalyse beim Bleichen in engen Flottenverhältnissen, weil in diesem Falle die Salzsäure-Entwicklung eine beträchtliche p_H-Erniedrigung bewirkt.

Vortr. postulierte eine weitgehende Analogie zwischen Chlorit- und Hypochlorit-Bleiche. Bei der Hypochlorit-Bleiche wirkt ebenfalls Sauerstoff unter Freisetzung von Salzsäure. Da dieser Umsatz bereits bei höheren p_H-Werten vor sich geht als die Salzsäure-Bildung aus der chlorigen Säure, kann man Hypochlorit als Aktivator in der Chlorit-Bleiche verwenden. Freier Sauerstoff als bleichendes Agens bei Chlorit- und Hypochlorit-Bleiche erklärt allerdings nicht den faserschonenderen Verlauf der Chlorit-Bleiche gegenüber der Hypochlorit-Bleiche.

A. WÜRZ, Ludwigshafen/Rh.: *Experimentelle Beiträge zur Erklärung der Carrierwirkung.*

Über den Wirkungsmechanismus von Carriern beim Färben von Polyester-Fasern und Triacetat-Fasern gibt es bis heute keine einheitliche Auffassung. Neun Mechanismen werden diskutiert, die sich grob in zwei Gruppen teilen lassen:

1. Carrier-Faser
2. Carrier-Farbstoff.

Mechanisch-dynamische Untersuchungen über die Beweglichkeit der Polymeren-Ketten innerhalb der Faser mit Hilfe von Quarzfaden-Schwingungen (50 Hz) hatten nun folgendes Ergebnis: Sämtliche Carrier verändern den Verlauf der Relaxationszeit-Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Maxima der Relaxations-Kurven verstreckter Polyester-Fasern werden durch die Carriereinwirkung in Richtung der Maxima nicht verstreckter Fasern, d. h. nach niederen Temperaturen verschoben; z. T. treten neue Vormaxima bei niederen Temperaturen auf. Verschiebung der Maxima und Flächenschrumpf bei der Färbung sind nicht direkt proportional. Für das Aufziehvermögen anthrachinoiden Dispersions-Farbstoffe wurde gefunden, daß es sich in dem gleichen Sinne erhöht, wie die Beweglichkeit der Polymeren-Ketten durch die Carriereinwirkung zunimmt. In der Reihenfolge abnehmender Wirkung geordnet wurden folgende Carrier-typen untersucht: o-Dichlorbenzol-Carrier, o-Phenylphenol-Carrier, Methylsalicylat-Carrier, ^oPalanilcarrier A.

Das Aufziehvermögen azoide Dispersions-Farbstoffe wird jedoch nicht gleichermaßen unterschiedlich wie das der anthrachinoiden Dispersions-Farbstoffe von den untersuchten Carriern erhöht. Damit ist gezeigt, daß die Carrierwirkung sowohl auf einer Wechselwirkung Faser-Carrier als auch auf einer Wechselwirkung Farbstoff-Carrier beruhen muß.

H. THEIDEL, Leverkusen: *Neuere Ergebnisse von mikroskopischen und viscosimetrischen Untersuchungen an Cellulose-Fasern.*

Beim Auflösen von Zellwoll-Fasern (Viskose-Manteltyp) mit dem von G. Jayme eingeführten Eisen-Weinsäure-Komplex-Natriumsalz lassen sich überraschenderweise Einzelfibrillen und auch isoliert zurückgebliebene Mantelsubstanz beobachten. Beim Quellen der Faser ist deutliche Fibrillenspreitung zu beobachten, während Cuoxam die Faser auflöst ohne daß sich Bauelemente der Faser erkennen lassen.

Baumwolle wurde mit Aktiv-Chlor gebleicht und die Abnahme des DP-Wertes viscosimetrisch festgestellt. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus der Cuoxam- und der Eisen-Weinsäure-Komplex-Methode.

(In der Diskussion wurde klar gestellt, daß es sich bei den sichtbar gewordenen Fibrillen nicht um die sog. Mikrofibrillen, die kleinsten Fasereinheiten handelt.)

E. MERIAN und U. LERCH, Basel: *Über Egalisierungsprobleme beim Färben mit Dispersions-Farbstoffen.*

Anders als bei anderen Farbstoffklassen besteht für Dispersions-Farbstoffe beim Färben auf Polyamid-Fasern und Acetatseide kein direkter Zusammenhang zwischen Aufziegeschwindigkeit und Diffusionskoeffizient der Farbstoffe. Vortr. brachte nun eine empirische Näherungsformel, nach der die Halbfärbezeit dem Wert

$$D \cdot \sqrt{C_B}$$

(D = Diffusionskoeffizient des Farbstoffes innerhalb der Faser
C_B = Wasserlöslichkeit des Farbstoffes),
proportional ist.