

schen Verbindungen der betreffenden Elemente. Die Umwandlung in die Oxyde geschieht teils durch Hydrolyse, teils durch Pyrolyse bei der anschließenden Wärmebehandlung. Durch die verschiedenartigen optischen Eigenschaften der Oxydschichten und ihrer Kombinationen kann der spektrale Transmissions- und Reflexionsgrad von Gläsern vielfältig modifiziert werden. Es lassen sich z. B. selektiv wärmereflektierende Beläge herstellen, welche bis zu 50 % der auftretenden Sonnenstrahlungsenergie reflektieren und dadurch den Temperaturanstieg in besonnten Räumen entsprechend reduzieren.

Zur Erzeugung von transparenten Schichten hoher Oberflächenleitfähigkeit eignen sich vorzugsweise Verfahren, bei denen Metallverbindungen als Dämpfe oder zerstäubte Lösungen auf die hocherhitzte Glasoberfläche geleitet und dabei zersetzt werden; die so erzeugten Oxydschichten (besonders SnO_2) zeigen typische Halbleiter-Erscheinungen und z. T. im Infraroten ein metallisch hohes Reflexionsvermögen.

Glas als Werkstoff für Festkörper-Laser

E. Deeg, M. Faulstich und N. Neuroth, Mainz

Der zeitliche Verlauf der induzierten Emission [1] von Nd-dotiertem Glas ändert sich charakteristisch, wenn man die Dauer und Intensität des Anregungslichtes variiert. Bei Anregung mit Schwellenenergie über eine Zeit von etwa $1/2$ msec (Halbwertszeit der Blitzlampe) tritt praktisch nur ein Emissionsakt in einer Zeit von der Größenordnung μsec auf. Verlängert man die Blitzdauer (Intensität jeweils = Schwellenenergie), so beobachtet man eine Folge von Emissionsakten. Steigert man andererseits die Anregungsenergie auf das 1,5-fache der Schwellenenergie (Blitzdauer 3 msec), so beobachtet man eine quasi-kontinuierliche Emission über etwa 1 msec, d. h. die Emission wird nicht mehr ganz unterbrochen, zeigt jedoch weiterhin Intensitätsschwankungen. Diese sind bei Grundgläsern von verschiedener Zusammensetzung unterschiedlich stark. Die Intensitätsverteilung des emittierten Lichtes über den Querschnitt des Stabes ist ungleichmäßig; vermutlich ist dies in der Hauptsache durch Inhomogenitäten bedingt.

Eine besondere Ausführungsform des Glaslasers sind die Lichtleitfasern. Sie bestehen aus einem Faden aus hochbrechendem Glas, um den ein Mantel aus tiefbrechendem Glas geschmolzen ist. Durch Vielfach-Reflexion wird das in den Kern eindringende Licht durch ihn hindurchgeleitet. Wenn man den hochbrechenden Kern der Faser aus Nd-dotiertem Glas herstellt, so kann man in einer solchen Faser auch induzierte Emission erzeugen.

Zum Verhalten von Halogeniden in Bleigläsern

L. Merker, Würzburg

Im Bleiorthosilicat $2 \text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$ läßt sich ca. $1/4$ des PbO -Gehaltes molar durch PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 oder PbI_2 ersetzen; es entstehen beim Erhitzen im abgeschlossenen Raum homogene Schmelzen, die beim Abkühlen ebenso wie Bleiorthosilicat glasig erstarren. Die Dichte der Gläser wird entsprechend dem Platzbedarf der Halogenid-Ionen (2 Hal werden für 1 O eingeführt) erniedrigt, die Lichtbrechung jedoch durch Brom und insbesondere Jod (hohe Polarisierbarkeit) erheblich erhöht. Man erhält Werte über $n_D = 2,2$. Das Lichtabsorptionsverhalten der halogenhaltigen Gläser entspricht etwa dem der Bleihalogenide, das halogenfreie Ausgangsglas läßt außerdem deutlich den Einfluß der Schmelzweise (Sauerstoffpartialdruck, Auflösung von Tiegelmateriale) erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit des an sich sehr schlecht leitenden Bleiorthosilicatglases wird durch sämtliche Halogene stark erhöht, und der Überführungsversuch läßt in allen untersuchten Fällen reine Anionenleitfähigkeit erkennen.

[1] (Wellenlänge 1,06 μ).

Entglasungsversuche führen in einem bestimmten Temperaturbereich zur Bildung pyromorphitartiger Phasen (Pyromorphit = $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Art und Menge des im Glas vorhandenen Halogens legt den Schluß nahe, daß in diesen kristallinen Verbindungen SiO_4 -Tetraeder-Sauerstoff teilweise durch die Halogene ersetzt wird.

[VB 727]

Schwingungsspektren und gruppencharakteristische Frequenzen von Bor-Verbindungen

Walter J. Lehmann, Los Angeles, California (USA)

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg,
am 30. Mai 1963 in Stuttgart

Die Diboran-Derivate [1] RB_2H_5 , $1,1\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$, $1,2\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$, $\text{R}_3\text{B}_2\text{H}_3$ und $\text{R}_4\text{B}_2\text{H}_2$ sowie die ^{10}B -angereicherten, B-deutierten, C-deutierten und vollständig deutierten Derivate ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) wurden hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Die Frequenzen konnten Molekülschwingungen zugeordnet werden. Es waren einige verhältnismäßig scharf abgegrenzte charakteristische Frequenzen zu erkennen. $1,2\text{-R}_2\text{B}_2\text{H}_4$ ist wesentlich beständiger als A. B. Burg annahm. Die Disproportionierung $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{B}_2\text{H}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ wurde spektroskopisch verfolgt.

Die Spektren von $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ (Mischung von zwei Isomeren) und $\text{B}_2\text{D}_5\text{H}$ konnten durch Kompensationsmethoden getrennt erkannt und die Frequenzen Molekülschwingungen zugeordnet werden [2].

$\text{F}_3\text{B}_3\text{O}_3$ wurde als Boroxolderivat erkannt, wozu auch die Lehmannsche Durchschnittsregel beitrug [3]. Beispielsweise ist

$$\nu(\text{A}-\text{B}_1) = 1/2 [\nu_{\text{sym.}}(\text{AB}_2) + \nu_{\text{uns.}}(\text{AB}_2)]$$

IR-, Massen- und Kernresonanzspektrum charakterisieren die Reaktionsprodukte von Diboran und Butadien als ringförmige 1,2-Alkyldiborane [4].

[VB 720]

Anlagerungen von Radikalen an Allene

T. L. Jacobs, Los Angeles (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 31. Mai 1963

Äthylthiyl- und Phenylthiyl-Radikale reagieren mit Allen, 1,2-Butadien und 3-Methyl-1,2-butadien zu 1:1- und 2:1-Addukten, die sich mit hoher Ausbeute bilden. Aus Äthylthiyl und Allen entstehen bei 70°C mit Azobisisobutyronitril als Initiator Äthylallylsulfid, 1,2-Diäthylthiopropen und 1,3-Diäthylthiopropen. Das Radikal greift zu 13 % am zentralen C-Atom und zu 87 % an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen an. Die Reaktion wird durch 4-tert. Butyl-brenzcatechin verhindert.

1,2-Butadien wird von Äthylthiyl-Radikalen an allen drei doppelt gebundenen C-Atomen angegriffen. Dabei entstehen cis- und trans-Äthylcrotylsulfid, Äthyl-2-methylallylsulfid, cis- und trans-2-Äthylthio-2-buten sowie meso- und (\pm)-2,3-Bis-(äthylthio)-butan. Die Produkte ließen sich gaschromatographisch trennen und bestimmen, doch konnte dabei nicht

[1] W. J. Lehmann u. I. Shapiro, *Spektrochim. Acta* 17, 396 (1961) und darin angeführte Veröffentlichungen.

[2] W. J. Lehmann, J. F. Ditter u. I. Shapiro, *J. chem. Physics* 29, 1248 (1958); 31, 549 (1959).

[3] W. J. Lehmann, *Spectroscopia Molecular* 9, 62 (1960); *J. molecular Spectroscopy* 7, 1, 261 (1961); H. D. Fisher, W. J. Lehmann u. I. Shapiro, *J. phys. Chem.* 65, 1166 (1961).

[4] H. G. Weiss, W. J. Lehmann u. J. Shapiro, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3840 (1962).

ausgeschlossen werden, daß auch kleine Mengen 1.2- und 1.3-Bis-(äthylthio)-butan zugegen waren. Unabhängige Versuche zeigten, daß sich Äthylcrotylsulfid unter den Additionsbedingungen in geringem Maße zu Äthyl- α -methylallylsulfid umlagert und daß aus diesem erhebliche Mengen Äthylcrotylsulfid entstehen. Es ist also ungewiß, zu wieviel Prozent C-1 und C-3 vom Radikal angegriffen werden, doch scheint sicher zu sein, daß C-3 mindestens etwas angegriffen wird. C-2 reagiert zu etwa 48 % mit dem Radikal, und das Mengenverhältnis der Produkte würde für 46 % Reaktion an C-1 und 6 % Angriff an C-3 sprechen.

Sowohl das Äthylthiyl-Radikal als auch das Phenylthiyl-Radikal greifen 3-Methyl-1.2-butadien am mittleren C-Atom des Allenyl-Systems an.

Auch die Reaktionen des Äthylthiyl-Radikals mit Propin, 1- und 2-Butin sowie mit 1.3-Butadien wurden untersucht, denn diese Verbindungen sind mögliche Umlagerungsprodukte von Allenen. Es zeigte sich aber, daß die Radikalreaktionen mit Allenen weder von Umlagerungen zu diesen Acetylenkohlenwasserstoffen begleitet sind noch unter Umlagerung und rascher Addition des Radikals an das Umlagerungsprodukt verlaufen.

[VB 721]

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der homogenen Katalyse von Gasreaktionen

Z. G. Szabó, Szeged (Ungarn)

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim/Ruhr, am 29. Mai 1963

An Hand der neuesten experimentellen Daten, insbesondere durch die kinetische Analyse der thermischen Zersetzung des Propylaldehyds und Acetaldehyds wurde bewiesen, daß die vom Vortr. und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Beeinflussung von homogenen Kettenreaktionen exakt bestätigt werden kann. Die Ergebnisse der unter saubersten Bedingungen ausgeführten Versuche in Ab- und Anwesenheit von Stickoxyd entsprachen dem Beeinflussungsfaktor der Theorie vollkommen und die Reaktions-Ordnung wurde ohne Abweichung zu $3/2$ bestimmt; für die thermodynamischen Größen ergaben sich durchaus plausible Werte. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment beweist, daß die Beeinflussung durch die Annahme der Radikal-Stabilisierung erklärt werden kann, und die Stabilisierung mit einer Reaktionsenthalpie von 15 Kcal/Mol. reversibel ist. Die Theorie gestattet es, den Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und Inhibition von einem einheitlichen Standpunkt aus zu beschreiben und sie gibt die Möglichkeit zur Untersuchung von solchen Radikaleigenschaften, welche anderen Methoden nicht zugänglich sind. Die Beziehungen der von Vortr. entwickelten Anschauungen zu den Theorien anderer kinetischen Schulen, wie der von *Hinshelwood* sowie von *Eyring* wurden erörtert.

[VB 710]

Über die Struktur des Zwischenproduktes in elektrophilen aromatischen Substitutionen

H. Zollinger, Zürich

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Mai 1963

Durch geeignete Wahl der Reaktionskomponenten elektrophiler Substitutionen kann man die relative Geschwindigkeit der Stufen von elektrophilen Substitutionen weitgehend variieren. Damit wird in günstigen Fällen die Struktur des Zwischenproduktes dieses Substitutionstyps erfaßbar. Untersuchungen der magnetischen Kernresonanz von Zwischenprodukten der Bromierung und Jodierung von 2-Naphthol-6.8-disulfosäure [1] konnten auf andere Reaktionen übertragen werden. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß z. B. das Zwischenprodukt der Jodierung von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-äthylen kein σ -, sondern ein π -

[1] Helv. chim. Acta 45, 2077 (1962).

Komplex ist. Die anfänglich überraschende Beobachtung, daß die Kernresonanzspektren von π -Komplexen mit denjenigen der Ausgangsprodukte fast identisch sind, läßt sich durch Überlagerung von zwei Effekten, die bei der Komplexbildung auftreten und die Lage der Kernresonanzsignale beeinflussen, erklären (Veränderung der Elektronendichte des Elektronendonators und Veränderung des aromatischen Ringstromes). Aus der Größe der kinetischen Wasserstoff-Isotopen-Effekte bei elektrophilen Substitutionsreaktionen lassen sich Schlüsse über die Struktur des Ausgangszustandes der Protonübertragungsstufe ziehen.

[VB 724]

Die Polymorphie der Wismutoxyde

G. Gattow, Göttingen

Anorganisch-Chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 25. Juni 1963

Während durch extrem scharfes Abschrecken dünner Schichten von geschmolzenem Wismut(III)-oxyd das bei Zimmertemperatur metastabile β -BiO_{1,50} hergestellt werden kann, entstehen durch Umsetzung von Bi oder Bi₂O₃ + C im Graphit-Schiffchen mit Sauerstoff $\geq 800^\circ\text{C}$ Präparate der Zusammensetzung β -BiO_{>1,50}. Durch chemische Analysen, röntgenographische Methoden und Untersuchung der thermischen Zersetzung unter isobaren Bedingungen wurde die Phasenbreite der β -Modifikation des Wismut(III)-oxyds zu BiO_{1,50} bis BiO_{1,75} bestimmt.

Strukturuntersuchungen ergaben, daß die β -Modifikation in der Raumgruppe $P\bar{4}b2-D_{3d}^7$ kristallisiert und eine 2-dimensionale Überstruktur der Hochtemperaturmodifikation (δ -Bi₂O₃), deren Kristallstruktur bei 750°C bestimmt werden konnte, darstellt. Die Gitterdimensionen und die Zuverlässigkeitsfaktoren betragen für β -BiO_{1,50}: $a = 10,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 5,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $R_{hkl} = 0,046$ und für β -BiO_{1,75}: $a = 10,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 5,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $R_{hkl} = 0,052$.

Aus der Kristallstruktur des β -BiO_{1,50} kann abgeleitet werden, daß die β -Modifikation ohne Änderung der Symmetrie soviel Sauerstoff kontinuierlich in das Gitter einbauen kann, bis eine Zusammensetzung von BiO_{1,75} erreicht ist. Dieser Wert stimmt mit der oberen Phasengrenze der β -Modifikation überein.

Die Umwandlungen der normalen (α -, β -, δ -Bi₂O₃) und sauerstoff-reicheren Wismut(III)-oxyde wurden mittels Differentialthermoanalyse, Röntgenaufnahmen usw. untersucht und die Umwandlungsschemata aufgestellt. Die Umwandlungswärmen konnten größenordnungsmäßig zu $L_1 = 2,0 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$ für δ -Bi₂O₃ \rightarrow β -Bi₂O₃, $L_1 = 6,4 \pm 0,8 \text{ kcal/Mol}$ für β -Bi₂O₃ \rightarrow α -Bi₂O₃ und $L_1 = 8,4 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ für α -Bi₂O₃ \rightleftharpoons δ -Bi₂O₃ bei den entsprechenden Transformationstemperaturen ermittelt werden.

Aus dem β -BiO_{1,75} läßt sich die fremdoxydfreie γ -Modifikation des Wismut(III)-oxyds herstellen. Sie besitzt die Zusammensetzung BiO_{1,667} und kristallisiert kubisch in einem innenzentrierten Gitter mit $a = 10,250 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

Durch Zusatz von Fremdoxyden lassen sich die metastabilen Modifikationen β -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ und δ -Bi₂O₃ stabilisieren.

[VB 722]

Die Chemie des Phenyl-Anions

J. F. Bunnett, Providence (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, Würzburg, am 12. Juni 1963

Der stabilisierende Effekt stark elektronenanziehender Gruppen, wie $-\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{F}$, auf Phenyl-Anionen ist durch Arbeiten von G. Wittig, H. Gilman, J. D. Roberts und R. Huisgen bekannt. Es wurde vom Vortragenden an einer Reihe von weniger bekannten Reaktionen gezeigt, daß sie wahrscheinlich über intermediär auftretende Phenyl-Anionen ablaufen.