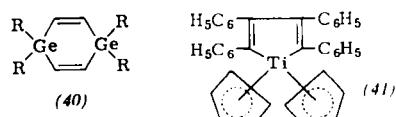


Helium-Resonanzlinie (21,21 eV), so findet man eine Serie von kinetischen Elektronenenergien (E_1 , E_2 , ...), die den Elektronen entsprechen, welche aus oberhalb –21,21 eV liegenden Energieniveaus stammen. Es wurde ein Elektronenspektrometer beschrieben, welches die Ionisationspotentiale (I_1 , I_2 , ...) bis zu 21,21 eV direkt registriert. Das Energieauflösungsvermögen wurde an Ar, Kr und Xe geprüft und ergab sich zu etwa 0,1 eV. Das Verfahren wurde an mehreren Verbindungen demonstriert. N_2 gibt drei Liniengruppen im Elektronenenergie-Spektrum, die zu Ionisationspotentialen von 15,57 eV ($\sigma_{\text{g}2s}$), 16,72 eV ($\pi_{\text{u}2p}$) und 18,72 eV ($\sigma_{\text{u}2s}$) führen. Diese zeigen eine Schwingungsfeinstruktur-Charakteristik vom Grad des Bindungscharakters jedes Niveaus. C_2H_4 gibt vier Banden bei 10,48, 12,50, 14,39 bzw. 15,63 eV, die vorläufig π_z , π_y , π_y' bzw. σ_x zugeschrieben wurden. C_6H_6 gibt vier Banden (9,25, 11,49, 13,62 bzw. 16,75 eV), die mit Pyridin (9,30, 10,52, 12,24, 15,51 bzw. 16,96 eV) verglichen wurden. Das erste Ionisationspotential des Pyridins bei 9,30 eV wird einem π -Elektron zugeschrieben, das zweite bei 10,52 eV dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs. Höhere Ionisationspotentiale wurden für einige Paraffine berichtet (CH_4 12,99 eV; C_2H_6 11,51 und 14,71 eV; C_3H_8 11,07, 13,17 und 15,17 eV; i- C_4H_8 10,79, 12,54 und 14,54 eV) und auf der Grundlage von Pseudo- π -Molekülorbitals diskutiert.

Neue metallorganische heterocyclische Verbindungen

M. E. Volpin und D. N. Kursanov, Moskau (UdSSR)

Es ist bekannt, daß sich Carbene an Dreifach-Bindungen anlagern und dabei dreigliedrige ungesättigte cyclische Verbindungen bilden. Es wurden Reaktionen des Acetylen und des Diphenylacetylen mit Si-, Ge- und Ti-Verbindungen untersucht, deren Valenzelektronenschalen denen der Carbene ähneln, z. B. GeJ_2 . Wir haben früher für die Reaktionsprodukte eine Dreiring-Struktur angenommen. Die röntgenographische Untersuchung [15] eines Einkristalls von (40), $R = Cl$, ergab, daß (40) als flacher sechsgliedriger Ring vorliegt mit folgenden interatomaren Abständen: $C=C = 1,35 \text{ \AA}$, $Ge-C = 1,98 \text{ \AA}$, $Ge-Cl = 2,15 \text{ \AA}$ und mit den Winkel: $C-C-Ge$ und $C-Ge-C$ etwa 120° ; $Cl-Ge-Cl 103^\circ$. Man kann annehmen, daß die anderen Verbindungen dieser Reihe eine ähnliche Struktur besitzen. Dies stimmt mit den Ergebnissen von T. Johnson und R. S. Gohlke überein.



Bei der Reaktion von $TiCl_4$ mit Na-Cyclopentadienyl in Gegenwart von Diphenylacetylen entstand ein Addukt aus 2 Mol Diphenylacetylen und Titanocen. Diese Verbindung spaltet mit $NaOC_2H_5$ und Säure 1,2,3,4-Tetraphenylbutadien ab. Durch Brom wird sie in Titanocendibromid umgewandelt. Die wahrscheinlichste Konstitution zeigt Formel (41).

Kristallisationsprozesse im festen Zustand in glas-keramischen Materialien

J. P. Williams und G. B. Carrier, Corning, N.Y. (USA)

Die Eigenschaften glas-keramischer Materialien, die durch kontrollierte Keimbildung und Kristallisation erzeugt werden, hängen von der Art und der Konzentration der im Endprodukt vorhandenen kristallinen Phase ab. Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse, die während der Hochtemperatur-Festkörperumwandlung von glasartigem zu kristallinem Material stattfinden, dienen u.a. Elektronenmikrosko-

[15] Versuche von Yu. T. Struchkov.

pie, Röntgenbeugung, IR-Absorption sowie chemische Trennverfahren.

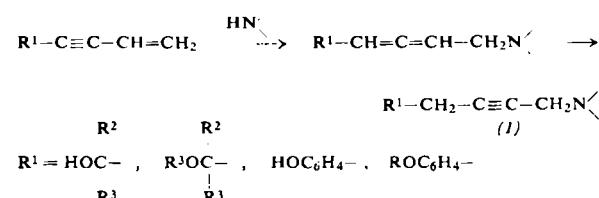
Das Kristallwachstum von Kristalliten mit etwa 100 \AA Durchmesser zu schließlich etwa 10000 \AA wurde elektronenmikroskopisch bei der thermischen Behandlung einer $LiO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ -Probe zwischen 700 und 1200°C beobachtet. Das Elektronenmikroskop löste im Endprodukt zwei kristalline Phasen auf, während durch Röntgenbeugung nur eine Struktur vom Spodumen-Typ zu identifizieren war. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten eine Phasenumwandlung von einer hexagonalen β -Eucryptit- zu einer tetragonalen Spodumen-Phase bei etwa 930°C sowie die Bildung einer festen Lösung bei höheren Temperaturen. Die im Endprodukt vorhandene Spodumen-Phase besaß angenähert die Zusammensetzung $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ und nicht die gewöhnlich in der Natur vorkommende Zusammensetzung $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Das Wachstum von Mullit-Kristallen und morphologische Änderungen als Funktion der thermischen Behandlung (950 bis 1650°C) wurden durch auflicht-elektronenmikroskopische Untersuchungen an einer $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ -Probe verfolgt. Bei der Abtrennung des wenig löslichen kristallinen Mullits von der löslichen Glas-Phase durch Behandlung mit Flußsäure ergaben sich für bei verschiedenen Temperaturen gewachsene kristalline Fraktionen verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten. Röntgenbeugungsaufnahmen der isolierten kristallinen Rückstände ergaben Beugungsbilder, wie sie für Mullit der Zusammensetzung $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ charakteristisch sind; aus den IR-Spektren läßt sich jedoch auf eine Verschiebung zu höheren $Al_2O_3:SiO_2$ -Verhältnissen bei steigender Kristallbildungstemperatur schließen.

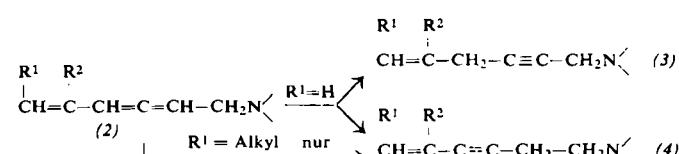
Über Allen-Acetylen- und Acetylen-Allen-Kumulen-Umlagerungen in Vinylacetylen-Systemen

S. A. Wartanján und Sch. O. Badjanjan, Jrevan (UdSSR)

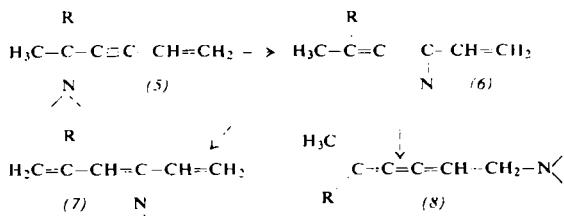
Es wurde eine neue technische Synthese von Acetylen-aminen erarbeitet [16]. Amine lagern sich an Vinylacetylen- und Divinylacetylen-Systeme über ein Vinyläthinyl-Radikal in 1,4-Stellung unter Bildung von Allen-amin-Zwischenverbindungen an, die in Acetylen-amine (1) isomerisieren [16]. Bei Allen-aminalkoholen, -aminophenolen und ihren einfachen Äthern geht die Isomerisation, unabhängig von der Struktur, stets durch Übergang des Wasserstoffs vom β -C-Atom zum δ -C-Atom vor sich.



Im Gegensatz dazu isomerisieren Trien-amine (2), $R^1=H$, in zwei Richtungen, wobei der Wasserstoff sowohl vom β -C-Atom als auch vom δ -C-Atom unter Bildung von Allyl-acetylen- (3) und Vinylacetylen-aminen (4) wandert. Bei Trien-Aminen (2), $R^1=$ Alkyl jedoch verläuft die Isomerisation durch Übergang des Wasserstoffs vom δ -C-Atom zum



[16] S. A. Wartanján u. Sch. O. Badjanjan, Nachr. Akad. Wiss. Armen. SSR, Abt. chem. Wiss. 9, 107 (1956); 12, 37 (1959); 11, 185 (1958); 10, 347 (1957); 12, 267 (1959); 13, 133 (1960).



β -C-Atom unter Bildung von Vinylacetylen-aminen (4), d. h. in entgegengesetzter Richtung [17].

Vinylacetylen-amine (5) isomerisieren über Trienamine (6) in zwei Richtungen unter Bildung von Trien-aminen (7) und Kumulen (8) [18].

Die Umlagerungen treten bei aliphatischen, alicyclischen, aromatischen und heterocyclischen Vinylacetylen-Systemen auf. In allen Fällen trägt der Stickstoff Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Pentamethyl oder Phenyl.

[VB 747]

[17] S. A. Wartanjan u. Sch. O. Badanjan, Nachr. Akad. Wiss. Armen. SSR, Abt. chem. Wiss. 13, 141 (1960); 11, 343 (1958).

[18] S. A. Wartanjan u. Sch. O. Badanjan, Nachr. Akad. Wiss. Armen. SSR, Abt. chem. Wiss. 15, 307 (1962); 16, Nr. 6000 (1963).

2. Europäisches Symposium Vakuum

5. und 6. Juni 1963 in Frankfurt (Main)

Der deutsche Arbeitskreis Vakuum veranstaltete das 2. Europäische Symposium „Physik und Technik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen bei niederen Drucken“ am 5. und 6. Juni 1963 in Frankfurt (Main).

Diffusion und Durchlässigkeit von Wasserstoff in Eisen und Stahl

H. L. Eschbach, F. Groß, K. Mauersberger und S. Schulien, Bonn

Durchlässigkeiten und Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff wurden in kohlenstoffarmem Eisen und in Chrom-Nickel-Stählen in einer Ultrahochvakuum-Apparatur zwischen 70 und 480 °C gemessen. Der Wasserstoff wurde gasförmig angeboten. Durchlässigkeiten und Diffusionskoeffizienten zeigten hierbei dieselbe Abhängigkeit vom Metallgefüge.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Wasserstoff elektrolytisch an der Diffusionsmembran entwickelt. Als Elektrolyt diente NaOH, die Zellenstromdichte wurde zwischen 0,1 und 10 mA/cm² variiert. Gemessen wurde zwischen 20 und 70 °C. Vor den Versuchen wurden die Diffusionsmembranen elektrolytisch poliert. Tabelle I zeigt die Aktivierungsenergien für die Durchlässigkeit und den Diffusionsvorgang.

	Q _p [cal/Mol H ₂ aus der Gasphase]	Q _d [cal/Mol]	Q _p [cal/Mol H ₂ durch Elektrolyse]
Austenit	17500	15300	—
Ferrit	11500	6600	3500

Untersuchung der Sorption von Gasen durch Erdalkali-metall-Alkalimetall-Legierungen in flüssigem Zustand und deren Anwendung zur Erzeugung niedriger Drucke

E. I. Fazekas, Budapest (Ungarn)

Die Oberfläche von flüssigen Metallen kann auch in einer reaktiven Gase enthaltenden Umgebung relativ rein erhalten werden, wenn man das Metall in einem entsprechenden System zirkulieren lässt. Die rein gebliebenen Oberflächen sind zur Untersuchung der Sorption auf flüssigen Metallen und zum Sorptionspumpen von Gasen geeignet.

Die Metalle werden ausgewählt u.a. nach: Aktivität, Sorptionskapazität, Dampfdruck bei der Untersuchungstemperatur und Möglichkeit, ein korrosionsbeständiges Behälter-System für das flüssige Metall herzustellen.

Liegierungen von Erdalkali- und Alkalimetallen scheinen besonders geeignet zu sein. Es wurde die Sorption von CO₂, O₂ und H₂ durch die beständig erneuerte reine Oberfläche einer Ba-Li-Legierung mit 42 At.-% Ba bei 300 °C im inneren Behälter einer doppelwandigen Vakuumanlage bei konstantem Druck untersucht.

Digitale Messung heterogener Gasprozesse

Th. Kraus, Balzers (Liechtenstein)

Für Untersuchungen heterogener Gasprozesse, z.B. Adsorption, Desorption oder Permeation von Gasen und Dämpfen, wurde eine Meßanordnung entwickelt, die im Prinzip aus folgenden Teilen besteht:

Einem Rezipienten; einem verzögerungsfreiem messenden Manometer und einem Ventil, die an den Rezipienten angeschlossen sind und als Meßfühler bzw. als Stellglied des Regelkreises dienen, letzteres wird durch einen Regler diskontinuierlich betätigt; einem Regler, der je einen Sollwert des Druckes für das Öffnen und für das Schließen des Ventils aufweist; einem Registriergerät, das den Zeitpunkt einer jeden Betätigung des Ventils als Zahlenwert aufzeichnet.

Das Ventil wird für Messungen von Gasabgabevorgängen mit einer Vakuumpumpe und für Messungen von Gasaufnahmevergängen mit einem Gasvorrat verbunden. Der Regler steuert das Ventil so, daß der Druck im Rezipienten zwischen den beiden Sollwerten auf- und abpendelt.

Die Öffnungszeiten t_o des Ventils sind sehr klein im Vergleich zu den Schließzeiten t_s. Sofern das Volumen V des Rezipienten und die Druckdifferenz Δp der beiden Sollwerte des Reglers bekannt sind, erhält man aus der Zahl z der Betätigungen des Ventils die Menge N des ausgetauschten Gases:

$$N = z \cdot \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{t_o + t_s}{t_s} \cdot \Delta p [\text{Mol}]$$

Aus t_s ergibt sich ferner die Geschwindigkeit dN/dt des Stoffaustausches:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{R \cdot T} \cdot \frac{\Delta p}{t_s} [\text{Mol/s}]$$

Die veränderlichen Größen können als Zahlenwerte vom Registrierstreifen abgelesen werden. Ferner kann Δp so eingestellt werden, daß der Prozeß annähernd unter konstantem Druck abläuft. Es ist daher möglich, auf den Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges zu schließen und die maßgebenden Parameter zu ermitteln.

Die mittlere Streuung der Meßwerte lag unter ± 1 %, der Meßbereich betrug mehr als 1000:1. [VB 738]