

Die Struktur des dimeren Dimethylamino-dimethylaluminums

Von H. Hess (Vortr.), A. Hinderer, S. Steinhauser † und J. Weidlein ^[*]

Dimeres Dimethylamino-dimethylaluminium wurde röntgenographisch und molekülspektroskopisch untersucht. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/a mit den Gitterkonstanten $a = 12.85$, $b = 8.15$, $c = 7.63 \text{ \AA}$, $\beta = 117.7^\circ$ und 2 Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wurde aus 712 Reflexdaten über Patterson- und Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate zu einem R-Wert von 5.9% (anisotrope Temperaturfaktoren, Wasserstoffatome eingeschlossen) verfeinert. Die Moleküle bilden ebene, annähernd quadratische viergliedrige Ringe aus alternierenden Al- und N-Atomen. Folgende mittlere Bindungslängen wurden gefunden: Al—N = 1.96, Al—C = 1.96 und N—C = 1.49 Å. In Übereinstimmung mit der kristallographisch gefundenen Zentrosymmetrie der Moleküle zeigen die IR- und Raman-Spektren die Erfüllung des Alternativverbots.

[*] Dr. H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser † und Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

Fängerversuche zum Mechanismus der Äthylbenzolradiolyse

Von H. Heusinger (Vortr.) und H. Hofer ^[*]

Bei der Radiolyse von Äthylbenzol wurden Styrol ($G = 0.031$) und die möglichen Seitenkettendimeren —C₆H₅—CH(CH₃)—CH(CH₃)—C₆H₅ ($G = 0.046$), C₆H₅—CH₂—CH₂—CH(CH₃)—C₆H₅ ($G = 0.0002$), C₆H₅—(CH₂)₄—C₆H₅ ($G = 0.0001$) —quantitativ bestimmt.

Es wurden Fänger für Radikale und Elektronen sowie Löschsubstanzen für angeregte Zustände zur Klärung des Mechanismus eingesetzt. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß Styrol unabhängig von 2,3-Diphenylbutan durch Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus Äthylbenzol entsteht. Für die Bildung von 2,3-Diphenylbutan sind verschiedene Reaktionswege zu diskutieren. Styrol und 2,3-Diphenylbutan können nur etwa 25% der radiolytischen Wasserstoffentwicklung erklären.

[*] Dr. H. Heusinger und H. Hofer
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

Anwendungstechnische Erfahrungen bei der Lackhärtung mit Elektronenstrahlen

Von H. Hinrichs (Vortr.) und K. Wasem ^[*]

Die Lackhärtung mit Elektronenstrahlen bei Raumtemperatur hat großes Interesse gefunden, zumal bei der sekunden-schnellen Aushärtung der Lackfilme praktisch keine Wärme auftritt und im kontinuierlichen Betrieb große Durchsätze möglich sind. Das Verfahren empfiehlt sich besonders für das Aushärten von Lackfilmen auf wärmeempfindlichen Materialien, z.B. Holz, Papier, Pappe, Kunststoff und Textilfasern.

Als Beschichtungsmaterialien kommen nur Oligomere oder Kunstarze mit polymerisierbaren, durch Nachbargruppen aktivierten Doppelbindungen in Frage, die unter dem Einfluß der energiereichen, ionisierenden Elektronenstrahlung vernetzen.

Diese Kunstarze werden mit polymerisierbaren Monomeren, z.B. Styrol oder Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, auf die gewünschte Verarbeitungsviskosität eingestellt. Sowohl

das Kunstarz als auch das Monomere bestimmen die Reaktivität eines mit Elektronenstrahlen härtbaren Lacksystems. Für die klebfreie Aushärtung eines Lackfilms ist auch das Mengenverhältnis von Kunstarz und Monomerem von ausschlaggebender Bedeutung.

Bei der Bestrahlung unter Luft wird der vorwiegend radikalische Polymerisationsprozeß durch Sauerstoff inhibiert, und die Filmoberfläche zeigt bei vielen Lacksystemen einen Kleber. Nimmt man die Härtung unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) vor, wird die Oberflächenvernetzung verbessert und die erforderliche Strahlendosis auf 30–50% herabgesetzt.

Pigmente stören den Härtungsprozeß nicht, wenn sie sich durch Strahleneinwirkung nicht verändern. Strahle gehärtete, pigmentierte Lacke zeigen meist guten Glanz und Oberflächenverlauf. Ihre Lösungsmittelbeständigkeit und Oberflächenhärte sind erwartungsgemäß besser als bei Klarlacken.

[*] Dr. H. Hinrichs und Dr. K. Wasem
Reichhold-Albert-Chemie AG
6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

Bestimmung mittelschwerer Elemente durch γ -angeregte Röntgenfluoreszenz

Von M. Hollstein ^[*]

Die Anwendung der γ -angeregten Röntgenfluoreszenz auf die quantitative Bestimmung mittelschwerer Elemente wurde untersucht. Als Röntgenspektrometer diente ein hochauflösendes Halbleiterdetektor-Vorverstärker-System in Verbindung mit einer ²⁴¹Am-Quelle und konventioneller Elektronik der Vielkanal-Impulshöhenanalyse. Die Energieauflösung des Spektrometers lag bei 1 keV (FWHM) für Photonenenergien von 8 bis 60 keV.

In einer Reihe von NBS-Referenzstandards wurde der Gehalt an Legierungsbestandteilen im Konzentrationsbereich von 0.04–9% durch direkte Messung bestimmt. Dabei zeigte sich, daß eine zerstörungsfreie Analyse in wenigen Minuten mit einer Genauigkeit von einigen Prozent und einer Empfindlichkeit von ungefähr $1 \cdot 10^4 \text{ Imp min}^{-1} \text{ \%}^{-1}$ durchgeführt werden kann. Die Nachweisgrenze liegt bei 0.01%.

[*] Dr. M. Hollstein
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

Automatische Schwefeldioxidbestimmung in atmosphärischer Luft

Von J. G. Hoogland (Vortr.), H. Zeedijk und H. J. Brouwer ^[*]

Die Analyse gasförmiger Verunreinigungen in der Atmosphäre erfordert hochempfindliche Verfahren. Die oftmals in sub-ppm-Konzentrationen vorliegenden Verunreinigungen müssen zu Überwachungszwecken ^[1] automatisch registriert werden. Als ein Vollautomat gefordert wurde, welcher drei Monate oder länger ohne Aufsicht arbeiten kann, wurde als Verfahren die coulometrische Titration von Schwefeldioxid in Br₂-haltiger KBr-Lösung ^[2] gewählt.

Der nun nach dreijähriger Entwicklung durch die Fa. Philips in Produktion genommene Meßautomat ist für ein die ganze Niederlande umfassendes Meßnetz bestimmt. Der erste Abschnitt wird im Industriegebiet bei Rotterdam aufgebaut ^[3]. Das im Br₂-haltigen KBr/H₂SO₄-Elektrolyten absorbierte SO₂ bildet Sulfat und Bromid. Die Abnahme der Bromkonzentration verursacht eine Abnahme des Potentials einer Pt-Elektrode; dabei wird auf elektronischem Wege ein Elektrolysestrom an zwei Hilfsselektroden erzeugt. Der Elektrolysestrom setzt dann Brom an der Anode frei, bis ein Gleichgewicht erreicht wird, in dem der Titrationsstrom proportional dem SO₂-Gehalt in der Luft ist.