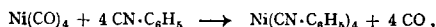
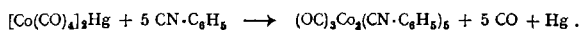


Schließlich wird über neue Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen berichtet, die im Anschluß an frühere Arbeiten des Vortr. mit Isonitrilen durchgeführt wurden. Während bisher mit Aminen und anderen komplexbildenden Stoffen nur partielle Substitution des CO festgestellt wurde, werden mit Isonitrilen mitunter sämtliche CO-Molekeln ersetzt, z. B.



ein Vorgang, der — bei sonst grundsätzlich gleichem Charakter dieser wie der früheren Substitutionsreaktionen — auf die strukturelle Analogie zwischen Metallcarbonylen und -isonitrilen zurückzuführen ist. Denn es handelt sich in diesen Fällen stets um Durchdringungskomplexe mit Metall-Kohlenstoff-Bindung. Auch sonst tritt unter Beibehaltung der Valenzzahl des Metallatoms an Stelle des CO Isonitril ein, wenn es auch nicht zum völligen Ersatz der CO-Molekeln kommt. So führen Alkylisonitrile zu gemischten Typen wie $(\text{OC})\text{Ni(CN} \cdot \text{CH}_3)_3$. Kobaltcarbonyle reagieren besonders lebhaft, geben jedoch nur partiell substituierte, wie Kobaltcarbonyl selbst zweikernige Verbindungen: $[(\text{OC})\text{Co(CN} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{OC})_2\text{Co}_2(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_5$. Letztere Verbindung entsteht sogar leicht aus dem bequem zugänglichen Kobaltcarbonyl-Quecksilber unter Eliminierung des Edelmetalls:



Carbonylhalogenide reagieren im gleichen Sinne, z. B. gibt $\text{Fe(CO)}_4\text{J}_2$ spontan das goldgelbe $\text{Fe(CN} \cdot \text{CH}_3)_4\text{J}_2$. Die Untersuchungen mit anderen Metallcarbonylen, besonders der Eisen- und Chromgruppe, die CO nur langsam austauschen, befinden sich im Gang, wie überhaupt dieses Gebiet unter den vom Vortr. bei seinen Arbeiten über Metallcarbonyle seit langem verfolgten Gesichtspunkten ausgebaut wird. — Die Metallisonitrile sind gegenüber den betr. Kohlenoxydverbindungen durch viel größere Beständigkeit, tiefere Farbe und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Die Tetraphenylisonitril-Verbindung des Nickels ist z. B. kanariengelb, zersetzt sich erst oberhalb 105° und wird in der Kälte selbst von konz. Mineralsäuren nicht angegriffen. Starke konz. Laugen zersetzen beim Erhitzen langsam unter Abspaltung von Isonitril. Die Phenyl-Verbindungen sind in organischen Mitteln leichter löslich als die Methylisonitrile. Insgesamt zeigen die Metallisonitrile Züge, die in gleicher Weise für die Metallcarbonyle wie für metallorganische Verbindungen charakteristisch sind. H. [VB 186]

Rundschau

Der Neutronen-Pile wird von H. Brown und E. D. Goldberg zur quantitativen Bestimmung von Spuren-Metallen verwandt, die von den Autoren als „Pile-Bestrahlungs-Methode“ bezeichnet wird. Das zu untersuchende Material wird mit langsamen Neutronen im Argonne-Pile bestrahlt und nach bekannten Methoden das darin zu bestimmende Metall durch Zusatz des nichtaktiven Trägers isoliert. Die β -Strahlung des aktivierten Metalls wird dann im Geiger-Müller-Zähler gemessen. Gleichzeitig wird eine bekannte Menge des reinen Metalls bestrahlt und gemessen. Der Gehalt im Ausgangsmaterial wird durch Vergleich der Strahlungs-Abnahme von Analysen- und Test-Probe erhalten. In Meteoriten wurde der Gehalt an einigen Spurenmetallen untersucht und 1,5–3 γ Gold/g und 0,3–1,6 γ Rhenium/g gefunden. Diese Werte sind höher als die von Noddack spektroskopisch ermittelten. (Analyt. Chemistry 22, 308/11 [1950]). — J. (902)

Eine verbesserte allgemeine Zustandsgleichung konnte bereits 1944 von MacLeod¹⁾ dadurch aufgestellt werden, daß an Stelle der bei van der Waals unabhängigen Konstanten b eine von den neuen Konstanten A, B und C nach $b' = A - B\pi - C\pi^2$ abhängige Variable b' tritt, wobei $\pi = p + a/V^2$ ist. W. F. Rush und B. W. Gamson haben die neuen Konstanten bei 20 unpolaren Substanzen als Funktionen der kritischen Daten aufgetragen, wobei die Volumina im flüssigen, kritischen und gasförmigen Zustand und bis zu 210 Atm.-Drucken zur Berechnung herangezogen wurden. Für a und A ergaben sich lineare Beziehungen ($a = 1,82 \cdot 10^6 \cdot V_k^2 \cdot p_k$ und $A = 3,34 \cdot V_k$), während B und C parabolisch von V_k/p_k bzw. V_k/p_k^2 abhängen. Bei der relativen Unsicherheit der kritischen Daten sind die Abweichungen von $\pm 7\%$ gering. Mit den von den Verf. angegebenen Diagrammen und Formeln lassen sich bei unpolaren Verbindungen a, A, B und C aus den kritischen Daten errechnen, mit deren Hilfe man Volumina und Dichten bei beliebigen Drucken und Temperaturen angeben kann. — (Ind. Engng. Chem. 41, 78/81 [1949]). — W. (880)

Untersuchungen an Gallium(III)-chlorid, die von K. Clusius und F. Hitzig ausgeführt wurden, zeigten, daß GaCl_3 -Dämpfe Gold, Platin, Molybdän und Wolfram nicht angreifen, wohl aber Silber, Kupfer, Blei, Zink und Cadmium, die als Chloride in Lösung gehen. Aus den entstehenden Schmelzen mit Silber und Kupfer sublimiert beim Erhitzen wieder Gallium(III)-chlorid ab (Fp. 78,0°. Kp₇₆₀ 200,4°). Es liegt z. B. beim Silber das heterogene Gleichgewicht: $\text{Ag} + \text{GaCl}_3 \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{GaCl}_2$ vor. Außer Galliumchlorid kann auch metallisches Gallium mit AgCl und anderen Metall-Halogeniden, wie Bleichlorid, CuCl, Quecksilberchlorid, Silberbromid oder Bleibromid reagieren, wobei die Reaktion um so leichter abläuft, je größer die auftretende Wärmetönung ist. Man hat so also eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Galliumchlorid und -bromid, was besonders wichtig ist für die Darstellung von $\text{Ga}^{67}\text{Cl}_3$ zur Trennung der Gallium-Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga . (Helv. Chim. Acta 33, 506/11 [1950]). — J. (920)

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 40, 439 [1944].

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 9. März 1950

L. KOFLER, Innsbruck: Über ein neues Hilfsmittel zur raschen Prüfung organischer Substanzen.

Aus einer ursprünglich nur als „Vorwärmer“ zum Heiztisch-Mikroskop gedachten Einrichtung wurde die „Heizbank“ entwickelt, die im wesentlichen aus einem langen schmalen Metallkörper besteht, auf dem durch einseitige elektrische Heizung ein annähernd linearer Temperaturabfall von $\sim 265^\circ$ bis $\sim 50^\circ$ erzeugt wird. Zur Temperaturablesung dient eine eichfähige Skala.

Auf der Heizbank kann man, wie gezeigt wurde, in weniger als 1 min Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte bestimmen. Dadurch und durch die Bestimmung von eutektischen Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen ermöglicht die Heizbank eine schnelle Identifizierung organischer Stoffe. Die Heizbank erlaubt eine genauere Beurteilung der Reinheit als die Schmelzpunktbestimmung im Kapillarröhrchen.

Da auf der Heizbank die Substanzen innerhalb weniger Sekunden auf die Schmelztemperatur gebracht werden, lassen sich hier Schmelzpunkte auch bei vielen zersetzlichen Substanzen reproduzierbar bestimmen. Z. B. Aspirin 143°, Morphin 260°, Rohrzucker 189°. Bei Hydraten kann man das Vorhandensein des Krystallwassers und das Verhalten des Hydrats beim Erhitzen (Entweichen des Krystallwassers, Schmelzen des Hydrats und der wasserfreien Substanz) besser verfolgen als im Kapillarröhrchen.

Bei Zweistoffgemischen läßt sich auf der Heizbank die Klarschmelzgrenze (Punkt der primären Krystallisation) bestimmen. In Verbindung mit der Kontaktmethode, die auf dem Heizmikroskop in wenigen Minuten die Feststellung der Grundform des Zustandsdiagramms gestattet, wird es dadurch möglich, bei Systemen mit einfachem Eutektikum in 30 bis 40 min das Diagramm aufzustellen. Das Verfahren ist unter anderem zur schnellen Kontrolle von Arzneimischungen geeignet, indem man das zu prüfende Präparat und ein entsprechend der Vorschrift hergestelltes Gemisch nebeneinander auf die Heizbank aufbringt und dabei vergleicht, ob die eutektische Temperatur und die Klarschmelzgrenze der beiden Proben übereinstimmen.

Die Heizbank ist bei den Optischen Werken, C. Reichert, Wien und in Deutschland bei Wagner & Munz, München 2, Türkenstraße 17, erhältlich.

K. [VB 182]

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Bors bei biochemischen und Boden-Untersuchungen schlagen J. T. Hatcher und L. V. Wilcox eine Lösung von 0,05% Carmin in 95–96proz. Schwefelsäure vor. Bor bildet mit Carmin, noch besser, aber teurer, mit Carminsäure proportional der Konzentration einen roten Farblack. Die Intensität der Färbung wird bei 585 m μ spektrophotometrisch gemessen und mit einer Eichkurve auf die Borkonzentration berechnet. Die Farbe des Komplexes ändert sich, auch über viele Stunden, nicht, ebenso hat die Temperatur keinen Einfluß. Der Bor-Gehalt der zu untersuchenden Lösung muß zwischen 5 und 100 γ /ml liegen, anderenfalls muß die Lösung verdünnt oder konzentriert werden. 2 ml der Lösung werden mit 2 Tropfen konz. Salzsäure und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt, dann wird das Reagens (10 ml) zugeben und gegen eine Blindprobe kolorimetriert. Ebenso wird mit der Asche von organischem Material verfahren. Es müssen selbstverständlich Borsäure-freie Geräte verwendet werden. Störendes Nitrat und Nitrit wurden durch die Salzsäure entfernt. Germanium, Molybdän, Cer, Silikate, Ammoniak, Fluorid und sämtliche im Wasser vorkommenden Metalle und Metallechloride stören nicht. Der relative Fehler der Analysen beträgt $\pm 5\%$. (Anal. Chemistry 22, 567/69 [1950]). — J. (935)

Atomgewichtsreiner Cäsiumalaun läßt sich aus Schwedischem Pollucit, einem Aluminium-Caesium-Silicat (30,77% Cs_2O ; 16,71% Al_2O_3 ; 1,60% Rb_2O ; 0,51% K_2O ; 1,87% Na_2O ; 0,25% Li_2O) in kurzer Zeit kilowise gewinnen, wenn man, wie K. Clusius und H. Stern angeben, aus dem mit Salzsäure aufgeschlossenen Mineral die Alkalialaune ausfällt und der wiederholten Krystallisation unterwirft. Nach der sechsten Krystallisation besteht das Präparat aus reinem Cäsium-Alaun, wie Leitfähigkeitsmessungen erkennen lassen, die für eine Kaliumalaun-Lösung 3,6 mal größer ist als die einer entsprechenden Rubidium-Alaun-Lösung, die wieder 3,4 mal besser leitet als eine Cäsium-Alaun-Lösung. (Helv. Chim. Acta 33, 462/65 [1950]). — J. (921)

Membranen, Stäbchen und Röhren aus Ionenaustauschharzen und damit imprägniertes Filtrierpapier entwickelte T. R. E. Krefmann. Die Ionenaustauscher enthalten wie das gekörnte Material SO_3H -, COOH - und Amino-Gruppen, nehmen ca. 55% H_2O auf und sind in wäßrigen und organischen Flüssigkeiten unlöslich. Durch Salzlösungen können die sauren Harze in jede gewünschte kationische Form gebracht werden. Verwendung als Elektroden zur Bestimmung von Ionenaktivitäten analog wie mit der Glaselektrode; zur Elektrodialyse, wobei durch geeignete Beladung bestimmte „Sieb“-Effekte erzielbar sind, und zur Papierchromatographie. (Nature 165, 568 [1950]). — Ma. (950)

Essigsäure Uranylacetat-Lösungen werden durch Bestrahlung in Methan und CO_2 gespalten, K. Clusius und M. Geldmacher untersuchten diese Photolyse im Quarz-UV und im sichtbaren Licht. Wird CH_3COOD in D_2O mit Quarz-UV bestrahlt, bestehen 21–36% des entweichenden Methans aus CH_3D , der Rest aus CH_4 ; im Tageslicht dagegen werden