

Zuschriften

Zur Struktur der Galliumchalkogenide¹⁾

Zur Zuschrift von K. Geiersberger und H. Galster „Über Arbeiten auf metallorganischem Gebiet“²⁾.

Von Doz. Dr. HARRY HAHN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

In der oben genannten Zuschrift berichten K. Geiersberger und H. Galster u. a., daß Al_2S_3 und Al_2Se_3 Wurtzitstruktur haben und mit Ga_2S_3 und Ga_2Se_3 isomorph sind. Allerdings treten bei den Al-Verbindungen Überstrukturlinien auf, die sich mit einer gegenüber dem Wurtzit verdreifachten a- und c-Achse indizieren lassen. Wir haben, angeregt durch den Befund von K. Geiersberger und H. Galster, schon vor längerer Zeit ähnliche Überstrukturlinien auch bei Ga_2S_3 Präparaten — Ga_2Se_3 hat Zinkblende-Struktur, vgl.³⁾ — festgestellt, die eine Woche lang bei 1150°C getempert worden sind. Hierauf wurde bereits in einem Vortrag „Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur“ 1951 hingewiesen³⁾. Die früher untersuchten Präparate waren nur kurze Zeit auf die Darstellungstemperatur von 1250°C erhitzt worden. Auch die beim Ga_2S_3 festgestellten Überstrukturlinien ließen sich bei Verdreifachung der ursprünglich gefundenen Gitterkonstanten gut indizieren. Beim Tempern der Präparate muß offenbar eine Ordnung der unter der Annahme einer einfachen Wurtzitgitters vorhandenen und über das Metallteilgitter statistisch verteilten Lücken eingetreten sein, die bedingt sind durch den Unterschluß an Metall entsprechend der Zusammensetzung $\text{Ga}_{0,67}\text{S}$ gegenüber ZnS , was zu einer Überstruktur bzw. einer neuen, aber Wurtzit-ähnlichen Struktur führt. Eine vollständige Strukturaufklärung des getemperten Ga_2S_3 ist nur an Hand von Einkristallaufnahmen möglich und soll, gemeinsam mit K. Geiersberger, auch für die Al-Verbindungen in Angriff genommen werden.

Auch bei den im Zinkblende-Gitter kristallisierenden Verbindungen Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 und In_2Te_3 wurden nach längerem Temperiern Überstrukturlinien beobachtet, die auf eine geordnete Verteilung der Metallatome schließen lassen. Auch hier sind Untersuchungen zur Aufklärung der Überstruktur im Gange.

Eingeg. am 11. März 1952 [Z 21]

Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Gegenwart von Methanol-¹⁴C

Von Prof. Dr. FRIEDRICH WEYGAND und Dipl.-Chem.
KARL-DIETER KIRCHNER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Nach A. Schönberg und A. Mustafa⁴⁾ steigt bei der Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Äther die Ausbeute an Stilböstrol-dimethyläther von etwa 25% auf 80% d. Th., wenn man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in Gegenwart von Methanol methyliert. Zur Erklärung dieses Befundes wurde angenommen, daß in Gegenwart von Methanol nicht das Diazomethan, sondern eine Zwischenverbindung aus Methanol und Di-

¹⁾ Vgl. H. Hahn u. W. Klingler, Z. anorg. Chem. 259, 135 [1949].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 81 [1952].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 486 [1951].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1946, 746.

azomethan die Methylierung bewirke, wobei die Methyläther-Gruppen aus dem Methanol stammen sollen.

Um diese These zu stützen, verwendeten die Autoren an Stelle von Methanol das n-Propanol und erhielten, wie erwartet, den Dimethyläther des Stilböstrols. Jedoch konnten S. M. Gerber und D. Y. Curtin⁵⁾, die den zuletzt genannten Versuch wiederholten, dieses Resultat nicht bestätigen, denn sie isolierten beim Umsatz von Stilböstrol mit Diazomethan in Gegenwart von Propanol lediglich den Dimethyläther neben dem Monomethyläther und etwas Ausgangsmaterial.

Die Frage, ob der zugesetzte Alkohol an der Verätherung des Stilböstrols teilnimmt oder nicht, wurde nun durch Anwendung von ¹⁴C-markiertem Methanol zu entscheiden versucht, da sich selbst die Bildung kleinsten Mengen radioaktiven Stilböstrol-(¹⁴C-dimethyläthers) ($\sim 0.1\%$ bei der verwendeten Aktivität) noch sicher nachweisen lassen muß.

Nach den Angaben von J. D. Cox, H. S. Turner und R. J. Warne⁶⁾ wurde aus $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (1 mC in 1 mMol) radioaktives Methanol hergestellt und dieses nach Verdünnung mit inaktivem Methanol zu folgendem Versuch verwendet: 0,4 g Stilböstrol, gelöst in 10 cm³ wasserfreiem Äther, wurden mit 6 g Methanol-¹⁴C (enthaltend etwa 0,6 mC) und 50 cm³ Diazomethan-Lösung (hergestellt⁷⁾ aus 4 g Nitrosomethylharzstoff, getrocknet über KOII-Plätzchen) 24 h bei 0 bis -3° stehengelassen. Über eine Widmer-Spirale wurde zunächst der Äther mit dem überschüssigen Diazomethan, sodann das Methanol-¹⁴C abdestilliert und schließlich wurden 2 mal je 5 cm³ inaktives Methanol nachdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach E. E. Reid und E. Wilson⁸⁾ zur Entfernung von unverändertem Stilböstrol mit 1 n NaOH ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Die Verbindung wurde aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 0,36 g (81% d. Th.), Fp 118–119° (unkorr.). Dieses Produkt zeigte in unserer Meßanordnung in unendlich dicker Schicht eine Aktivität von 14 Impulsen/min/cm². Nach 3 maligem Umkristallisieren aus Äthanol bzw. aus Äthanol + Wasser (Fp 121–122° (unkorr.)) lag die Aktivität innerhalb der Fehlergrenze des Nulleffektes. Zum Vergleich wurde aus einer Probe des ursprünglich verwendeten Methanols-¹⁴C das Phenylurethan hergestellt, das in der gleichen Meßanordnung 12000 Impulse/min/cm² zeigte. Etwa die gleiche Anzahl von Impulsen (12300) wäre zu erwarten gewesen, wenn die Methyläther-Gruppen des Stilböstrol-dimethyläthers aus dem radioaktiven Methanol gestammt hätten.

Um ferner die Möglichkeit des Austausches der Methyläther-Gruppen des Stilböstrol-dimethyläthers mit Methanol auszuschließen, wurden 0,34 g inaktiver Stilböstrol-dimethyläther mit 4 g Methanol-¹⁴C (Aktivität etwa 0,4 mC) 48 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wurde das Methanol unter Normalsdruck abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäure + Wasser umkristallisiert (Fp 121–122° (unkorr.)). Die Aktivität lag nicht außerhalb der Fehlergrenze des Nulleffektes.

Es ergibt sich somit, daß bei der Methylierung von Stilböstrol mit Diazomethan in Äther in Gegenwart von Methanol das Methanol nicht im Methylierungsprodukt erscheint.

Eingeg. am 17. März 1952 [Z 22]

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 1499 [1949].

⁶⁾ J. Chem. Soc. [London] 1950, 3167.

⁷⁾ Nach Org. Syntheses 15, 3.

⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 1625 [1942].

Rundschau

Bei der Diffusion von Metallen ineinander¹⁾ fanden W. Seith und A. Kottmann Volumenänderungen der aneinandergeschweißten Diffusionsproben. Untersucht wurden die Systeme Au-Ag, Ag-Pd, Ni-Au, Cu-Ni und Ni-Co. Die Wolfram-Markierungsrähte in der Schweißnaht bewegten sich stets zur Seite der niedriger schmelzenden Komponente. Die Gesamtlänge der Diffusionsproben vergrößerte oder verkleinerte sich. Auf der Seite mit dem geringeren partiellen Diffusionskoeffizienten zeigte sich in der Nähe der Schweißnaht eine Zunahme und auf der anderen Seite der Schweißnaht eine Abnahme des Probendurchmessers. Bei Ni-Cu, Ag-Pd und Ni-Au bildeten sich auf der Seite der niedriger schmelzenden Komponente innerhalb der Diffusionszone Löcher aus. In einer zweiten Arbeit konnten dieselben Autoren und Th. Heumann die Darkensche Annahme nachweisen, daß jeder Komponente ein besonderer („partieller“) Diffusionskoeffizient zuzuordnen ist und daß diese Diffusionskoeffizienten vom Konzentrationsgefälle abhängig sind. (Naturwiss. 39, 40 u. 41 [1952]). — Bz. (433)

¹⁾ Vgl. W. Seith: „Über die Diffusion in festen Metallen“; demnächst in dieser Zeitschrift.

Reagenzien zur Härtebestimmung des Wassers. Mit Äthylen-diamin-tetraessigsäure bzw. deren Natriumsalz, dem Dinatrium-dihydrogen-äthylen-diamin-tetraacetat sind Härtetitrationen mit scharfem, leicht erkennbarem Farbumschlag möglich (Komplexon-Methode n. Schwarzenbach). Aus der Gruppe der Komplexone ist ferner die Nitrolo-triessigsäure zu nennen, mit der ebenfalls eine Reihe analytischer Aufgaben elegant und zeitsparend gelöst werden kann. Die Riedel-de Haen A.G., Seelze bei Hannover, bringt die drei Reagenzien sowie die notwendigen Farbindikatoren Eriochrome-schwarz T und Murexid, analysenrein in den Handel. (386)

Eine einfache photometrische Titration von Sulfat beschreibt H. Frey. In die eine Küvette des Lange-Kolorimeters kommt Wasser, in die andere gibt man die zu analysierende Lösung, die auf 45° und $\text{pH } 4,5$ bis $7,5$ gebracht ist. Es wird das halbe Volumen Alkohol zugesetzt und mechanisch gerührt. Als Maßflüssigkeit dient 0,02 n Bariumchlorid-Lösung, die langsam und gleichmäßig in die Versuchslösung tropft. Es bildet sich Bariumsulfat; dadurch nimmt die Lichtdurchlässigkeit so lange ab, wie sich noch