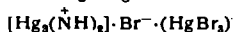
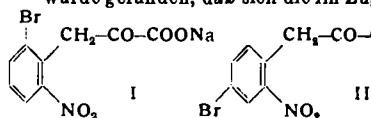


[Hg<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>-Schichten sich auf c/2 Ebene (HgBr<sub>2</sub>)-Gruppen befinden, in denen der Hg-Br-Abstand 2,6 ± 0,15 kX beträgt. Die Konstitution der Verbindung zeigt demnach die Formel:



H. PLIENINGER, Heidelberg: *Nucleophile Substitutionen am Indol; die Synthese des 4- und 6-Aminoindols.*

Auf der Suche nach einer brauchbaren Synthese für 4-Bromindol wurde gefunden, daß sich die im Zuge einer Reissertischen Synthese



gewonnenen Verbindungen (I) und (II) auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit leicht trennen lassen.

Durch Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd wurde hieraus die 4- und die 6-Bromindol-2-carbonsäure rein erhalten.

Bei Versuchen, diese Carbonsäuren zu decarboxylieren, fanden wir:

- 1.) Mit CuCl in siedendem Chinolin wird das Brom vollständig gegen Chlor ausgetauscht.
- 2.) Mit CuBr in reinem Chinolin erhält man die Bromindole mit guten Ausbeuten.
- 3.) Beim Erhitzen der Carbonsäuren mit 30proz. Ammoniak auf 200 °C erhält man unter Decarboxylierung das noch nicht bekannte 4-Aminoindol vom Fp 108 °C und 6-Aminoindol vom Fp 68 °C.

Die Amino-indole sind luftempfindliche Verbindungen, die eine gelbe Ehrlichsche Reaktion zeigen.

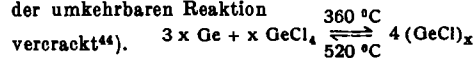
Der relativ leichte Austausch des Halogens in 4- und 6-Stellung des Indols gegen die Amino-Gruppe (Brombenzol und Bromnaphthalin geben ohne Katalysatoren keine derartige Umsetzung) zeigt, daß diese Kohlenstoff-Atome eher zu nucleophilen Substitutionen neigen, während bekanntlich die in 2- und 3-Stellung des Indols leichter Carbanionen bilden. (Mannich-Reaktion; Halogenierung; Alkylierung).

RICHARD MEIER, Freiburg/Br.: *Reaktionen bifunktionaler alkaliorganischer Verbindungen mit Distickstoffmonoxyd.*

Bis-Li-Verbindungen von Stilben, Naphthalin und Phenanthren werden nach Schlenk hergestellt. Die tieffarbenen Lösungen werden beim Einleiten von N<sub>2</sub>O nach rotgelb entfärbt. Stickoxydul lagert sich zunächst in die metallorganische Verbindung ein. Diese Verbindungen sind jedoch nicht stabil, sondern spalten Li<sub>2</sub>O- und Stickstoff ab, unter Rückbildung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes. Bei γ-Phenylpropyl-Li tritt beweglicher Benzylwasserstoff an Stelle des zweiten Metallatoms. Unter Abspaltung von LiOH sollte sich mit N<sub>2</sub>O Phenylpyrazolin bilden, analog zur Entstehung von Phenyltriazol aus Acetophenonimid-Li. Dies konnte jedoch noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

R. SCHWARZ und E. BARONETZKY, Aachen: *Ein neues Verfahren zur Darstellung sehr reinen Germaniums* (vorgetr. von E. Baronetzky).

Reines Germanium kann man in der Weise gewinnen, indem man von Germanium und Germaniumtetrachlorid ausgehend zunächst Germaniummonochlorid darstellt und dieses im Sinne der umkehrbaren Reaktion



<sup>44)</sup> R. Schwarz u. E. Baronetzky, Z. anorg. allg. Chem. 275, 1 [1954].

Einfacher noch kommt man zum Ziele, wenn man mit Hilfe des Abschreckrohrs durch direkte thermische Zersetzung des Germaniumtetrachlorids im Wasserstoffstrom das Monochlorid darstellt und dieses nach Ablassen des Kühlwassers durch die Wärmestrahlung des 650 °C heißen Silizstabs im Sinne obiger Gleichung zersetzt. Das zurückbleibende Germanium-Pulver sitzt locker an der Wandung des Abschreckrohrs und kann durch Klopfen oder Schaben leicht herausbefördert werden. Es fällt in Form eines metallisch glänzenden, blättrigen Pulvers an, das im Graphittiegel im Hochvakuum zusammengeschmolzen werden kann.

Analytisch und spektralanalytisch ließen sich in diesem Germanium keine nennenswerten Verunreinigungen mehr nachweisen. Da die elektrischen Eigenschaften des Germaniums ein gutes Kriterium für seinen Reinheitsgrad sind, wurde der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Wir erhielten Werte von 10<sup>-0.4</sup> bis 10<sup>-0.8</sup> Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> für die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, Werte, die einen sehr hohen Reinheitsgrad anzeigen und in Übereinstimmung mit den besten Werten anderer Autoren stehen<sup>45)</sup>.

H. SPECKER, Dortmund: *Neue Versuche zur selektiven Eisenabtrennung und Spurenanreicherung.*

Die spektrochemische Analyse bietet für die qualitative und quantitative Spurenanalyse (10 Elemente und mehr) wegen ihrer Schnelligkeit besondere Vorteile. Um die Nachweisgrenzen herabzusetzen, ist in fast allen Fällen zur Entfernung der Hauptbestandteile eine Anreicherung notwendig. Diese darf nicht zu umständlich (Einschleppen von Verunreinigungen!) und zeitraubend sein.

Zur Entfernung des Eisens aus Rohstählen, Legierungen, sulfidischen Erzen usw. wurden zur Spurenanreicherung zwei neue Verfahren eingeführt bzw. verbessert:

- 1.) Durch eine Ausschüttelungsreaktion als Fe(III)-rhodanid mit Äther und Tetrahydrofuran,
- 2.) durch einen für Eisen selektiven Ionenaustauscher (Alginsäure-Polymannuronsäure).

Aus 3 n HCl wird mit gleichen Mengen Äther und Tetrahydrofuran das Fe(III)-rhodanid durch zweimalige Extraktion quantitativ entfernt. Es bleiben in der wäßrigen Phase u. a. die Elemente: Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Y, Ce, La, Pb, Bi, Ni, Mn; ferner zu einem bestimmten Prozentsatz: Se, As, Cd, Ti u. a. Ist der Verteilungskoeffizient bekannt, dann lassen sich auch die letztgenannten Elemente bei der nachfolgenden spektrochemischen Analyse quantitativ bestimmen. Durch eine zweite Extraktion der organischen Phase nach Reduktion des Fe(III)-Ions mit Dithionit lassen sich alle vorkommenden Spurenelemente von Eisen abtrennen. Auch das Cu(II)-rhodanid löst sich in Tetrahydrofuran; dadurch wird eine 100fache Anreicherung von Spurenelementen in Kupferkiesen ermöglicht.

Mit dem Alginsäure-Austauscher wurden Trennungen aller zweiwertiger Ionen von Eisen(III)-Ionen ausgeführt; ferner von Al und Uran. In den Konzentrationsbereichen 1000 bis 10000 : 1 (10000 Gewichtsteile Eisen : 1 Gewichtsteil der zweiten Komponente) erscheinen folgende Elemente quantitativ im Eluat: Ca, Mg, Ni, Co, Mn, Zn, Cd; das Eisen nur zu 0,1 % der Ausgangsmenge. Durch die Alkalilöslichkeit der Alginsäure sind z. Zt. der Anwendung dieses neuen Austauschers noch Grenzen gesetzt.

[VB 549]

<sup>45)</sup> F. Trendelenburg, Siemens-Ztschr. 27, 391–399 [1953].

## Rundschau

Element 100 wurde künstlich hergestellt im Reaktor des Argonne National Laboratory und an der Universität California. Es entsteht in komplizierter Kernreaktion, wenn Plutonium mit Neutronen beschossen wird. <sup>239</sup>Pu fängt dabei 15 Neutronen ein und emittiert 6 β-Strahlen. Das neue Element hat als Isotopengewicht 254. Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von etwa 3 h unter α-Strahlung von etwa 7,2 MeV. Es ist das erste Element mit Ordnungszahl höher als 96, das im Reaktor hergestellt werden konnte. Erneute Bestrahlung des ebenfalls erst kürzlich hergestellten Elements 99<sup>1)</sup> lieferte eine größere Menge des Elements 100, die durch Fällung und Ionenaustausch isoliert werden konnte. In seinen chemischen Eigenschaften hat es Ähnlichkeit mit Erbium. (Chem. Engng. News 32, 920 [1954]). —He. (Rd 107)

Die Trennung der natürlichen Gadolinium-Isotopen im Massenspektrographen gelang erstmals im Oak Ridge National Laboratory. Gd-Chlorid wird auf 1500 °C erhitzt. Die gebildeten Gd-Atome werden in Ionen übergeführt und massenspektrographisch ge-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 116 u. 262 [1954].

trennt. Man fand: <sup>152</sup>Gd 0,20 %; <sup>154</sup>Gd 2,15 %; <sup>156</sup>Gd 14,7 %; <sup>158</sup>Gd 20,5 %; <sup>157</sup>Gd 15,7 %; <sup>160</sup>Gd 24,9 %; <sup>160</sup>Gd 21,9 %. (Chem. Engng. News 32, 1018 [1954]). —Ma. (Rd 130)

Den natürlichen Tritium-Gehalt der Atmosphäre untersuchten A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum. Sie erhielten aus der Helium-Neon-Fraktion von etwa 70 Millionen l Luft, gasförmigen Wasserstoff, den sie zu 25 cm<sup>3</sup> Wasser verbrannten. Das Wasser wurde wieder zersetzt, der Wasserstoff über Aktivkohle bei -70 °C gereinigt und mit Äthylen und Argon in ein 3 l fassendes Zählrohr gebracht. Bei einem Wasserstoff-Druck von 8 cm wurden etwa 160 Impulse über den Nulleffekt gemessen. Aus den Werten errechnet sich das Verhältnis von Tritium zu Wasserstoff in der Atmosphäre zu 1,6·10<sup>-14</sup>, während nach W. F. Libby im Wasser des Michigan-Sees das Verhältnis 2·10<sup>-18</sup>, im Regenwasser (Chicago) 1,5·10<sup>-17</sup> ist. (Physical Rev. 93, 250 [1954]). —St. (Rd 168)

Über die Reindarstellung von <sup>13</sup>C im Trennrohr berichten K. Clusius und H. H. Bühler. Aus Methyljodid mit 54,5 und 61,0 % <sup>13</sup>C wurde an <sup>13</sup>C angereichertes Methan erhalten, aus BaCO<sub>3</sub> mit

70,1 %  $^{13}\text{C}$   $^{13}\text{CO}_2$ , das zu Methan hydriert wurde. Die Trennung des Methans gelang in 2 Trennstufen, deren eine aus 8 Röhren (2,85 m  $\times$  12,1 mm) bestand, während das Endtrennröhr 1,5 m  $\times$  9 mm groß war. Der Gasaustausch zwischen den einzelnen Röhren fand nicht mittels der üblichen Konvektionskreise statt, sondern wurde durch eine „Gasschaukel“ bewirkt, die Energie-, Zeit- und Materialersparnis ermöglicht. Das Methan wurde in Fraktionen, die 92–99,8 %  $^{13}\text{C}$ -Gehalt aufwiesen, zerlegt. Die Isolierung des C-Isotops konnte durch Aufnahme der Angström- und Swan-Banden im sichtbaren Spektralbereich belegt werden. (Chimia 8, 95 [1954]). —Ma. (Rd 125)

Eine Trennung der niederen Polyphosphate bis zum oktameren Phosphat gelang H. Grunze und E. Thilo papierchromatisch. Bei der aufsteigenden Methode wurde Schleier- und Schüll-Papier 2040a und als Lösungsmittel ein Gemisch von Isopropanol, Wasser, Triäthylphosphorsäure und Ammoniak verwendet. Die Phosphate wurden mit der Molybdänblaumethode sichtbar gemacht. Die  $R_f$ -Werte der ersten acht Polyphosphate unterscheiden sich so weit, daß sie ohne große Schwierigkeiten papierchromatisch getrennt werden können. Zwischen Kondensationsgrad n oder Molekulargewicht der Polyphosphate und dem  $R_f$ -Wert besteht die Beziehung:  $\log R_f = -a \cdot n + b$ ; a und b sind empirisch zu bestimmende Konstanten. Demnach wird eine Trennung der höheren Polyphosphate (mit einem Kondensationsgrad größer als 10) nicht mehr möglich sein. (S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. 1953, Nr. 5). —St. (Rd 131)

Zur volumetrischen Bestimmung von  $\text{H}_2\text{S}$  und löslichen Sulfiden oxydiert P. O. Belhge den Sulfid-Schwefel in 4 n natronalkalischer Lösung durch 10 min langes gelindes Kochen mit überschüssigem Kaliumjodat, das unter diesen Bedingungen völlig beständig ist, zum Sulfat. Nach dem Abkühlen wird überschüssige KJ-Lösung zugegeben und mit 8 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert. Das für Milligramm-Mengen ausgearbeitete Verfahren gibt gute Werte und soll sich auch auf die Bestimmung von Ultramikromengen Schwefel anwenden lassen. (Anal. Chim. Acta 10, 310–311 [1954]). —Bd. (Rd 141)

Die quantitative Flammenphotometrie von organischem Stickstoff beschreiben M. Honma und L. Smith. Wenn Stickstoffhaltige Verbindungen bei hoher Temperatur verbrannt werden, so vereinigen sich C und N zu Cyan-Molekeln, die die typischen Cyan-Banden im sichtbaren und UV-Licht ergeben. Die Substanz wird in einem organischen Lösungsmittel (Alkohol) gelöst, die Lösung wie beim normalen Flammenphotometer zerstäubt und so der Leuchtgasflamme zugeführt. Mittels eines Prismenspektrographen wurden die Cyan-Linien (3883 Å) und eine CH-Linie (3890 Å) photographisch aufgenommen. Das Verhältnis der Intensität beider Linien ist ein Maß für den Stickstoff-Gehalt der Lösung. Luftstickstoff stört nicht, weil er sich nicht bei der Temperatur der Leuchtgasflamme mit Kohlenstoff verbindet. Die Genauigkeit der Methode ist etwa 2%. (Analytical Chem. 26, 458 [1954]). —St. (Rd 133)

Hohlfasern aus amorpher Kieselsäure fanden Th. Nemetschek und U. Hofmann in einer Nebenfraktion der technischen Siliciummonoxyd-Darstellung nach:  $\text{SiO}_2 + \text{Si} = 2 \text{SiO}$  (1200 °C,  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr, 48 h). Zwischen dem Reaktionsgemisch und dem  $\text{SiO}$ -Sublimat kondensiert eine Fraktion, die elektronenoptisch untersucht wurde. Sie besteht aus Hohlfasern mit einem äußeren Durchmesser von 300–700 Å und einer Wandstärke von 60–150 Å, die mit anderen Fasern und Körnern verschiedener Größe vermischt sind. Es wird vermutet, daß die Hohlfasern aus amorpher Kieselsäure bestehen. Ihre Maße sind ähnlich denen bereits bekannter Hohlfasern aus Methalloysit, Chrysotil und Garnierit. Möglicherweise entstehen sie aus den bereits früher beschriebenen Spiralen durch Verwachsen der Windungen. (Z. Naturforsch. 9b, 166 [1954]). —Be. (Rd 154)

Zur photometrischen Eisenbestimmung setzen W. Nielsch und G. Bötz zur Eisenlösung, die bis zu 3 mg  $\text{Fe}^{3+}$  je 100 cm<sup>3</sup> enthält, Weinsäure und Ammoniumnitrat zu. Die entstandene gelbe Färbung des Eisentartrates wird im  $p_H$ -Bereich zwischen 1,5 und 2,0 oder 5,0 bis 5,8 photometrisch mit Licht der Wellenlänge 380 mμ photometriert. Da die Färbung — bes. bei niederem  $p_H$  — durch Lichteinwirkung verändert wird, wird der Lösung etwas Natriumperjodat zugesetzt, das die photochemische Zersetzung des Komplexes verhindert. Die Methode eignet sich besonders gut für Betriebssehnellanalysen. (Z. analyt. Chem. 141, 247 [1954]). —St. (Rd 132)

Die Bestimmung des Fluor-Gehaltes in Fluoriden von Al, Bi, Ce, Mg, Th, U, Zn, Zr gelang J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh alkalimetrisch. Sie zersetzen die Substanz bei 1000 °C in einer besonderen Apparatur aus Platin oder Mangelmetall in einem Strome von überhitztem Wasserdampf und fangen den ge-

bildeten Fluorwasserstoff in einer Vorlage auf. Man bestimmt durch Titration mit Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Die Erdalkali- und Alkalifluoride werden so nur sehr langsam und unvollständig zersetzt. Gibt man jedoch zu diesen Fluoriden  $\text{U}_3\text{O}_8$  hinzu, so werden auch sie innerhalb von 20–30 min quantitativ zersetzt. Von einer Reihe anderer Metalloxyde, die auf ihre Eignung als Zersetzungsbeschleuniger geprüft wurden, war nur noch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geeignet, doch sind hier längere Erhitzungszeiten erforderlich. Das Verfahren wurde zur Analyse einer großen Zahl von einfachen und komplexen Fluoriden verwendet. Die Fehler der nach dieser Methode erhaltenen Werte für F betragen bei Substanzen, die sich ohne Zusatz eines Beschleunigers zersetzen lassen etwa 0,05 %, andernfalls etwa 0,5 %. Im Prinzip ist das Verfahren auch zur Analyse von Chloriden geeignet, doch sind die Fehler hier größer, als bei der Fluor-Bestimmung und betragen bis zu 1 %. (Analytical Chem. 26, 342–346 [1954]). —Bd. (Rd 142)

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Cu in Pflanzenmaterial geben T. R. Williams und R. R. T. Morgan an. Cu kann in pflanzlichem Material vorteilhaft mittels Biscyclo-hexanonoxalyl-dihydraton kolorimetrisch bestimmt werden. Nach Versetzen der Probe (2 g) mit  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  wird die Asche in verd.  $\text{HCl}$  (2 cm<sup>3</sup> + 50 cm<sup>3</sup> W.) 15 min gekocht, 10 cm<sup>3</sup> 10proz.  $\text{NH}_4$ -Citrat-Lösung zugesetzt, konz.  $\text{NH}_3$  bis zum Gelbumschlag von Neutralrot zugegeben und nach Zufügen von 1 cm<sup>3</sup> 0,5proz. Reagenzlösung (in Mischung von Alkohol-Wasser) auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Der sich entwickelnde blaue Komplex, dessen Absorption bei 595 mμ photometrisch ermittelt wird, ist mehrere Stunden beständig. Als Standard dient eine angesäuerte  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung (1 γ/cm<sup>3</sup>). Die normalen pflanzlichen Bestandteile beeinflussen die Bestimmung praktisch nicht. (Chem. and Ind. 1954, 461). —Ma. (Rd 124)

Für Eisen(III)-Ionen spezifische Austauscher stellten J.-P. Cornaz und H. Deuel her. Die Kationenaustauscher tragen Hydroxamsäure-Gruppen als Festionen und bevorzugen  $\text{Fe}^{3+}$  stark gegenüber anderen Ionen. Die Verf. versuchten zunächst, die Carboxyl-Gruppen des Ionenaustauschers Amberlite IR-C50 mit Thionylchlorid zum Säurechlorid und anschließend mit Hydroxylamin zur Hydroxamsäure umzusetzen, erreichten dies aber nicht in befriedigendem Umfang. Dagegen lieferte der Methyl-ester mit Formaldehyd vernetzter Pektinsäure mit Hydroxylamin in glatter Reaktion einen Austauscher mit den gewünschten Gruppen. (Experientia 10, 137 [1954]). —He. (Rd 106)

Ionenaustauscher arbeiten auch in flüssigem Ammoniak, wie C. W. Keenan und W. J. McDowell berichten. Ein sorgfältig im Vacuum entwässelter und bei –33 °C mit flüssigem Ammoniak gewaschener Kationenaustauscher (Dowex 50) tauscht  $\text{NH}_4^+$  gegen  $\text{K}^+$  aus und kann mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung regeneriert werden. Wie der Austauscher in wässrigen Systemen  $\text{K}^+$  gegenüber  $\text{H}_3\text{O}^+$  bevorzugt, so ist auch in flüssigem Ammoniak seine Affinität zu  $\text{K}^+$  größer als zu  $\text{NH}_4^+$ . (J. Amer. chem. Soc. 75, 6348 [1953]). —He. (Rd 105)

Eine einfache Mikrosynthese von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Cyanwasserstoff aus  $\text{BaCO}_3$  geben F. L. J. Sizma, H. Hendriks, K. Helle, U. Hollstein und R. Van Ling an. Die ausgezeichnete Synthese ( $94 \pm 1,5$  % Ausbeute) besteht in der Umsetzung von  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und K. Eine Mischung aus  $\text{BaCO}_3$  (200 mg) und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 mg) wird im Einschmelzrohr 1 h mit K(1–2 g) auf 640 °C erhitzt. Nach dem Erkalten zerstört man das überschüssige Metall mit Wasser oder Alkohol, destilliert die gebildete  $\text{HCN}$  aus der angesäuerten Lösung in verd. Alkali und bestimmt den Gehalt argentometrisch. Die Verwendung von Natrium an Stelle von Kalium liefert schlechtere Ausbeuten (ca. 50 %). (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 161 [1954]). —Ma. (Rd 126)

Carcinogene Eigenschaften des Kobalts zeigte J. H. Heath. Er berichtete schon früher über auffällige Störungen der Mitose in Gewebekulturen durch Kobaltsalze. Neuerdings injizierte er Ratten ein Hühnerserum, das mit feinst gesiebttem Kobalt gemischt war. Etwa 5 Monate nach der Einspritzung zeigten zwei Ratten an der Einspritzseite einen Tumor, der einen Monat später eine Größe von 3  $\times$  3 cm hatte. Nach weiteren zwei Monaten hatten 25 % der mit Co-haltigem Serum behandelten Ratten ein Krebsgeschwür. Von den nur mit Serum ohne Co-Zusatz gespritzten Tieren erkrankte keines. (Nature [London] 173, 822 [1954]). —St. (Rd 170)

Die Fungicide Tetramethylen-dithiocyanat und Dinatrium-äthylen-bisdithiocarbamat wirken auf die Keimung der Sporen von *Penicillium italicum* und *Aspergillus niger* anscheinend durch Blockierung von funktionell wichtigen SH-Gruppen in der Zelle, wie A. Kaars Sijpesteijn und G. J. M. van der Kerk mitteilen. Thioglykolsäure und Cystein vermögen diese Hemmung antagonistisch zu beeinflussen. (Biochim. Biophys. Acta 13, 545–552 [1954]). —Sz. (Rd 160)