

Dies traf zu beim Vergleich der Spektren unseres reduzierten Acetyl-Derivates mit dem Reduktionsprodukt des Fisetins (3,7-3',4'-Tetraoxyflavon), so daß wir annehmen müssen, daß auch Kohlenstoff 7 substituiert ist. Da der Bargellini-Test⁸⁾, der eine vizinale Stellung anzeigt, positiv, aber auch der Kohlenstoff in 5-Stellung substituiert ist, liegt eine 5,6,7-Substitution vor.

⁸⁾ Gazz. Chim. Ital. 1919, 11, 47; L. H. Briggs u. R. H. Locker, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2157.

Diesen Nachweis haben wir außerdem durch Methylierung des 5-Hydroxyls zum bekannten Querzetagetin-hexamethyläther (Fp 157°C) führen können.

So stellt die Substanz, für die wir den Namen Artemisetin vorschlagen, ein 5-Oxy-3,6,7,3',4'-pentamethoxyflavon (I) dar.

Eine ausführliche Beschreibung der Arbeit erscheint in Kürze.

Eingeg. am 10. Oktober 1955 [Z 258]

Versamlungsberichte

GDCh-Hauptversammlung 1955

München, vom 11. bis 16. September 1955

Plenarvorträge

am 13. September 1955

W. KLEMM, Münster: Die Entwicklung der anorganischen Chemie seit Kriegsende¹⁾.

R. B. WOODWARD, Cambridge (USA): Neuere Ergebnisse der Naturstoff-Chemie¹⁾.

am 14. September 1955

H. O. L. FISCHER, Berkeley (USA): Chemische Synthesen von Zwischenprodukten des Zuckerstoffwechsels¹⁾.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: Lignin im Rahmen der polymeren Naturstoffe.

Die vom Vortr. bearbeiteten polymeren Naturstoffe Cellulose, Stärke, Gerbstoffe, Lignin bilden eine stetige Folge. Ausgehend von der Kettenform der Cellulose hat er 1921 den ersten Beweis für die Gleichartigkeit der Bindungen erbracht. Im Amylopektin wurde in der Verzweigungsstelle die α -1-6-Bindung festgestellt. Die Konstitution der Schardinger-Dextrine und ihr Zusammenhang mit der Stärke wurden aufgeklärt, die Jod-Reaktion der Stärke wurde als Einschlußverbindung gedeutet. Das Polymerisationsprinzip der Catechine zu Catechin-Gerbstoffen ist noch nicht mit Sicherheit geklärt. Vortr. neigt dazu, in diesen Gerbstoffen Polymerisate von α - γ -Di-(p-oxy-phenyl)-propylenen zu erblicken. Sie werden durch Säuren sowie durch Dehydrasen zur Polymerisation oder Kondensation gebracht und sind Phenylloge der Oxymaltalkohole, der Bausteine des Lignins.

Das Coniferenlignin entsteht durch Dehydrierung des Coniferylalkohols, der neben Spuren von Coniferylaldehyd drei dimere Zwischenprodukte bildet, den Dehydro-di-coniferylalkohol, das d,l-Pinoresinol und den Guajacyl-glycerin- β -coniferyläther. Diese vier Umwandlungsprodukte des Coniferylalkohols finden sich an der Stelle der Holzbildung; sie werden durch erneute Dehydrierung in Lignin verwandelt. Neuerdings ist es gelungen, die Dehydrierung des Coniferylalkohols in vitro so zu führen, daß die letztgenannte Komponente in weitaus überwiegender Menge entsteht. Dieses Verfahren, bei dem die Lösung des Coniferylalkohols zur Fermentlösung in dem Maße zugetropft wird, wie der Coniferylalkohol verbraucht wird, kommt zweifellos dem natürlichen Vorgang bei der Holzbildung sehr viel näher als das frühere Verfahren der biochemischen Synthese des Lignins. Versuche mit radioaktivem Coniferin bestätigen die früheren vom Vortr. vertretenen Auffassungen vom Vorgang der Verholzung. Die unmittelbare Titration der Phenol-Gruppen in Ligninsulfosäure und verschiedenen Lignin-Präparaten wird mit den optischen Messungen von Aulin-Erdtmann und O. Goldschmidt sowie der Perjodsäure-Methode von E. Adler verglichen. Auf die C₉-Einheit kommen 0,3–0,4 phenolisches Hydroxyl. Es ist um ein Viertel höher als die optischen Verfahren ergeben haben. Nur beim Thioglykolsäure-lignin ist der Unterschied größer (Aulin-Erdtmann 0,2, Freudenberg 0,4 Phenyl-hydroxyl pro C₉). Diese Einzelfrage muß noch geklärt werden. Die Reaktionen des Lignins, insbes. der Bisulfat-Auflösung können aus den Ergebnissen der Biosynthese erklärt werden.

Von der Cellulose bis zum Lignin führt eine regelmäßige Folge: auf die unverzweigte hydrolysierbare Cellulose folgt das verzweigte hydrolysierbare Amylopektin; auf die im wesentlichen linear ausgebauten Säure-Polymerisate der Catechine folgt das aus verschiedenen sekundären Bausteinen des Coniferylalkohols durch irreversible Kondensation aufgebaute Lignin.

¹⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthyl-Verfahren²⁾.

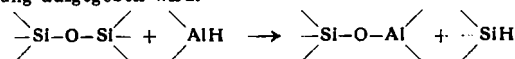
Diskussionsvorträge Anorganische Chemie

am 12. September 1955

G. FRITZ, Marburg/L.: Über die Spaltung der Si-O-Bindung mit LiAlH₄ unter Bildung von Siliciumwasserstoff-Verbindungen.

Aus Si₂OCl₂ erhält man mit LiAlH₄ bei Zimmertemperatur nicht das Disiloxan Si₂OH₂, sondern man beobachtet die stürmisch verlaufende Bildung von SiH₄. Neben der bekannten Reaktion³⁾ der >SiCl-Bindung mit LiAlH₄ zu >SiH hat sich die Spaltung der im Si₂OCl₂ vorhandenen >Si-O-Si< -Bindung unter Ausbildung einer SiH-Bindung vollzogen. Die Spaltungsreaktion der Si-O-Bindung besitzt allgemeine Gültigkeit, wie folgende Untersuchungen beweisen. Si(OC₂H₅)₄ reagiert mit LiAlH₄ spontan unter SiH₄-Bildung, wobei gleichzeitig als weißer Niederschlag LiAl(OC₂H₅)₄ entsteht. Diesen Ergebnissen zufolge ist aus (H₇C₃O)₂SiOSi(OC₂H₅)₇ mit LiAlH₄ die Bildung von SiH₄ zu erwarten, die bei Zimmertemperatur auch sofort einsetzt. Ganz entsprechend verhält sich Polyäthyl-silicat. In beiden Fällen wird bei einem Überschuß der Kieselsäureester das gesamte LiAlH₄ verbraucht, und man beobachtet dabei die Bildung eines weißen Niederschlages, der neben Li, Al und OR-Gruppen in geringen Mengen Si enthält und nach dem Auflösen in Säuren noch reduzierend wirkt. Auch in den Siliconen kann die Spaltung der Si-O-Bindung mit LiAlH₄ vorgenommen werden. Aus einem Methyl-silicon erhält man das (CH₃)₂SiH₂ neben einem in Äther unlöslichen weißen Niederschlag.

Diese hier beobachteten Spaltungen der Si-O-Bindung sind dadurch bedingt, daß die Si-O-Bindung zugunsten der Al-O-Bindung aufgegeben wird.



Bemerkenswert ist, daß in den sich dabei bildenden Rückständen immer weitaus mehr Al als Si zu finden ist. Das läßt darauf schließen, daß bei der Reaktion zunächst entstehende Verbindungen des Types >AlOSiX_3 (X=OR,H,R) an der Si-O-Bindung durch LiAlH₄ weiter gespalten werden und das Silicium als flüchtige Verbindung aus dem Rückstand verschwindet.

Auch fein gemahlener Quarzsand gibt mit LiAlH₄ eine langsame SiH₄-Entwicklung und ebenso reagiert aus Wasserglas gefällte Kieselsäure mit LiAlH₄ unter H₂- und SiH₄-Bildung.

Aussprache:

W. Simmler, Augsburg: Ebenso wie Cl₂Si-O-SiCl₂ nicht an der Si-O-Si-Bindung durch AlCl₃ gespalten wird, fanden wir (CH₃)₂Si-O-Si(CH₃)₂ bis 120°C gegenüber AlCl₃ beständig. Wir fanden, daß AlCl₃ die Si-O-C-Bindung gemäß (CH₃)₂Si-OC₂H₅ + AlCl₃ → (CH₃)₂Si-O-AlCl₂(I) + C₂H₅Cl gespalten wird. (I) ist im Hochvakuum nicht flüchtig und geht beim Erhitzen nach (CH₃)₂Si-O-AlCl₃ → (CH₃)₂SiCl + $\frac{1}{2}$ (ClAlO)_x in hochpolymeres Aluminiumoxychlorid über. (I) ist in Benzol dimer⁴⁾. O. Klefnot, München: Im Laboratorium von Prof. Wiberg wurden ausgedehnte Untersuchungen mit Diboran ausgeführt. Si(OR)₄ wird leicht gespalten. Alle OR-Verbindungen des gesamten Periodensystems werden von B₂H₆ gespalten außer den Äthern. Etwa entstehendes H₂Si-O-SiH₂ dürfte wegen alkalischer Reaktion sowieso SiH₄ liefern (Ladenburgsche Reaktion z. B. von SiH(OR)₃). Vortr.: Der Mechanismus dürfte bei BH₃ oder BHal₃ ein anderer sein als bei LiAlH₄. H. W. Schmidt, Hannover: Schlägt vor, an Stelle von teurem LiAlH₄ die

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 67, 541 [1955].

⁴⁾ A. E. Finholt, A. I. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 [1947].

⁵⁾ E. Wiberg u. W. Simmler, unveröffentl.

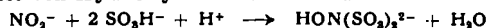
neuerdings leicht zugänglichen R₃AlH-Verbindungen (Ziegler) zu verwenden, die einen hohen Siedepunkt besitzen. Eigene Arbeiten bestätigen den vom Vortr. mitgeteilten Effekt. O. Schmitz-DuMont, Bonn: Wurde versucht, die Ester der Kieselsäure mit LiH oder NaH umzusetzen? Es könnten sich Analogien zeigen zu der von uns untersuchten Reaktion von LiH bzw. NaH mit Aluminiumäthylat, das NaH additiv bindet und mit LiH unter Substitution von C₂H₅O durch H reagiert. H. Stamm, Essen-Stadtwald: Läßt sich die Umsetzung zwischen Silikonen und LiAlH₄ unter speziellen Bedingungen in dem Sinne quantitativ gestalten, daß das gesamte Silicium in Form von Organosilanen anfällt, wobei die Menge des in dem Reaktionsprodukt enthaltenen Mono-, Di- und Triorganosilans der Menge der zum Aufbau des zu analysierenden Silikons verwendeten tri-, di- und monofunktionellen Bausteine äquivalent sein müßte? Vortr.: Zu W. Simmler: Bei dem Versuch die Si-O-Si-Bindung im Cl₂SiOSiCl₂ mit AlBr₃ zu spalten, habe ich nach tagelangem Kochen am Rückfluß immer wieder beobachtet, daß sich AlCl₃ und rötlich-gelbe, feste Produkte bilden, aber nie eine Spaltung der Si-O-Si-Bindung eintritt. Es wird lediglich das Halogen ausgetauscht. Zu H. W. Schmidt: Bei geplanten Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion sind derartige Versuche beabsichtigt. Zu O. Schmitz-DuMont: Die Umsetzung der einfachen Ester mit LiH in Diäthyläther habe ich versucht und keine Reaktion beobachtet. Mit NaH liegt noch kein Versuch vor. Zu H. Stamm: Versuche in dieser Richtung sind nicht ausgeführt worden. In Diäthyläther verläuft die Reaktion sicherlich zu langsam, aber in Tetrahydrofuran läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr steigern. Die Reaktion ist bezüglich der entstehenden Niederschläge noch nicht genügend weit untersucht. Es scheint nämlich gleichzeitig bei der Umsetzung noch ein Übergang organischer Gruppen vom Si auf das Al stattzufinden.

F. SEEL, Würzburg: Über Fluorsulfinate.

Vgl. diese Ztschr. 67, 32 [1955]; ausführlich in Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

F. SEEL und E. DEGENER, Würzburg: Kinetik und Mechanismus der Raschigschen Hydroxylamin-Synthese (vorgetr. von E. Degener).

Es wurde die Stöchiometrie und die Kinetik der Raschigschen Synthese von Hydroxylamin-disulfonat



in Lösungen niedriger Wasserstoffionen-Aktivität ($p_{\text{H}} = 5$ bis 7) untersucht.

Hierzu wurden analytische Methoden ausgearbeitet, welche die quantitative Bestimmung von Nitrit, Sulfid, Hydrogensulfid und Hydroxylamin-disulfonat in einer Nitrit-Hydrogensulfid-Reaktionslösung ermöglichten.

Die Untersuchung der Stöchiometrie der Umsetzung ergab, daß die Hydroxylamin-disulfonat-Synthese bei Raumtemperatur auch in verd. Lösungen von der Bildung von Nitrido-trisulfonat begleitet wird. Diese Nebenreaktion ließ sich durch starke Kühlung und Überschuß von Nitrit vermeiden. Die von Raschig vertretene Ansicht, daß sich als Zwischenprodukt in merklicher Menge Dihydroxylaminsulfonat oder Nitrososulfonat bildet, konnte nicht bestätigt werden.

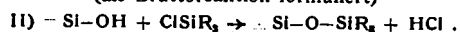
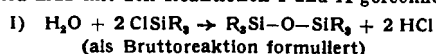
Für die Geschwindigkeit der Bildung von Hydroxylamin-disulfonat wurde folgendes Gesetz gefunden:

$$v = \frac{d[\text{HON}(\text{SO}_3)_2^-]}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2 + k_2 \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot c_{\text{SO}_3\text{H}^-} \cdot a_{\text{H}^+}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß das Hydroxylamin-disulfonat nach mindestens zwei Reaktionslinien gebildet wird. Besonders interessant ist, daß eine Reaktionslinie über das Nitrosyl-Ion NO⁺ (bzw. eine seiner Hydratformen NO₂H₂⁺) verläuft. Das Glied $k_1 \cdot c_{\text{NO}_2^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2$ entspricht im Hinblick auf seine Form und die Größe der Konstanten k_1 dem Geschwindigkeitsgesetz des O-Isotopenaustausches zwischen salpetriger Säure und Wasser ($\text{NO-OH} + \text{O}^*\text{H}_2 \rightarrow \text{NO-O}^*\text{H} + \text{OH}_2$)⁵ und der „Nitrit-Azid-Reaktion“ ($\text{NO}_2^- + \text{N}_3^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)⁶, bei welchen ein entspr. Reaktionsmechanismus in reiner Form vorliegt. Aus der Tatsache, daß die Nitrit-Hydrogensulfid-Reaktion rascher verläuft als diese Reaktionen, ist zu schließen, daß auch salpetrige Säure an der Bildung des Hydroxylamin-disulfonats beteiligt ist. Die Form des Gliedes der Geschwindigkeitsgleichung, das der salpetrigen Säure zuzuordnen ist, läßt darauf schließen, daß sich SO₃²⁻ in einem vorgelagerten Gleichgewicht an HNO₂ anlagert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wahrscheinlich durch den durch H⁺ katalysierten Zerfall des hierdurch gebildeten Komplexes bestimmt.

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: Über den Wassergehalt des Silicagels (Mitarbeiter: P. Hest, U. V. Hübschmann, G. Kämpf und G. Wirzing).

Bei der Umsetzung von erhärtetem, immer noch wasserhaltigem Silicagel (kompakt-dispersem Xerogel) mit Trimethyl-siliciummonochlorid muß mit den Reaktionen I und II gerechnet werden:



⁵) M. Anbar u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 76, 6243 [1954].

⁶) F. Seel u. R. Schwaebel, Z. anorg. allg. Chem. 274, 169 [1953].

I verbraucht Kapillarwasser, ohne den Si-Gehalt des Bodenkörpers zu vermehren.

II spricht auf chemisch gebundenes Wasser an und erhöht den Si-Gehalt des Bodenkörpers.

Serienversuche, bei denen ein gereinigtes Standardpräparat von Silicagel mit einem Überschuß von ClSi(CH₃)₃ bei 20 °C je 3 Tage umgesetzt wurde, führten zu Ergebnissen, die den bisherigen Erfahrungen über die Aufteilung des Gesamtwassergehaltes in Kapillarwasser und chemisch gebundenes Wasser entsprachen. Bestimmt wurden:

a) Kapillarwasser, das bei 20 °C mit Methylalkohol oder Dioxan eluiert werden kann, bzw. der Rest-Wassergehalt des Bodenkörpers, der nach diesem Verfahren nicht erfaßt wird;

b) chemisch gebundenes Wasser nach II bei wechselndem Gehalt des Bodenkörpers an Kapillarwasser;

c) die Abhängigkeit von a) und b) vom Sinterungsgrad des Silicagels. Letzterer wurde durch Vorerhitzung des Standardpräparates systematisch variiert und durch Aufnahme der Hysteresis-Kurven für Adsorption und Desorption kontrolliert.

Mit den Analysenwerten H₂O/SiO₂ aus a), b) und c) konnte empfindlich das Verschwinden der nach II angenommenen SiOH-Gruppen beim Erhitzen des Silicagels und die Rückbildung von SiOH-Gruppen durch Reaktion des vorerhitzten Silicagels mit Wasser bei 20 °C verfolgt werden. Diese Analysenwerte geben unabhängig von speziellen Deutungen Aufschlüsse über die Vorgänge bei der Sinterung des Silicagels. — Bei I und II werden kleine Mengen an sich flüchtiger Verbindungen von Silicagel sehr fest gehalten. Man erhält deshalb genau reproduzierbare Werte für „chemisch gebundenes“ Wasser erst dann, wenn das nach II methylierte Silicagel vorsichtig (ohne Carbide-Bildung) verglüht wird. Das benutzte Standardpräparat enthielt (nach der Reinigung auf 100 °C erhitzt) an der zugänglichen Oberfläche 0,0502 H₂O/SiO₂ chemisch gebundenes Wasser.

Aussprache:

H. Jonas, Leverkusen: Lag bei der Entwässerung des Kieselgels eine definierte Gasatmosphäre vor? Es ist damit zu rechnen, daß neben Arbeitstemperatur und Erhitzungszeit auch der Wasserdampf-Gehalt der Gasphase den Verlauf des Entwässerungsvorganges und die Eigenschaften des erhaltenen Bodenkörpers bestimmt. Vortr.: Ausgenutzt wurden die verhältnismäßig großen Unterschiede der Sinterung, die einerseits beim Erhitzen wasserhaltiger Silicagel-Präparate auf mittlere Temperaturen (in Luft), andererseits beim Erhitzen sehr wasserarmer Silicagel-Präparate auf hohe Temperaturen entstehen. Auch diese Unterschiede beruhen darauf, daß der Wasserdampfgehalt der Gasphase mehr bzw. weniger in den Sinterungsvorgang eingreift. Es muß besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Aufklärung der Oberflächenreaktion vom Typ II wegen der zahlreichen möglichen Begleiterscheinungen nur stufenweise geschehen kann und daß deshalb feinere Strukturunterschiede der gesinterten Silicagel-Präparate zunächst nicht wesentlich für die Deutung der vorgetragenen Analyseergebnisse sind.

W. DEWALD, Wiesbaden-Biebrich: Beitrag zur Hydrolyse der kondensierten Phosphate.

Alle kondensierten Phosphate mit Kondensationsgraden über 3 hydrolysieren in alkalischen Lösungen letztlich zu Gemischen von Ortho- und Pyrophosphat. Aus den Mengenverhältnissen dieser beiden Endprodukte lassen sich verschiedene Möglichkeiten des Hydrolyse-Reaktions-Mechanismus diskutieren. Es wurde gefunden, daß die Primär-Reaktion bei nicht zu hohen Kationen-Konzentrationen sicher nicht, wie bisher z. T. angenommen wurde, eine einfache statistische Spaltung ist, sondern — wenn nicht überhaupt komplizierterer Natur — bevorzugt von den Endgruppen her eintritt. Unter diesen Bedingungen enthalten die Endprodukte angenähert 50 % des P₂O₅-Gehaltes als Ortho- und 50 % als Pyrophosphat. Bei höheren Konzentrationen tritt mit dem bei niedrigen Konzentrationen stattfindenden ein anderer Abbaumechanismus in Konkurrenz, der mehr Pyrophosphat liefert.

am 13. September 1955

J. GOUBEAU, R. EPPLE, D. ULMSCHEIDER und H. LEHMANN, Stuttgart: Einige Reaktionen des Bortrimethyls (vorgetr. von J. Goubeau).

Da bei zahlreichen Umsetzungen des Bortrimethyls leicht Methan oder Methan-Derivate abgespalten werden, wurde gemeinsam mit R. Epple die thermische Stabilität von Bortrimethyl untersucht. Im Gegensatz zu allen bekannten Reaktionen setzt die Methan-Abspaltung bei reinem Bortrimethyl erst über 400 °C ein; sie nimmt mit steigender Temperatur zn. Bei nur wenig erhöhten Temperaturen wird auch Wasserstoff-Abspaltung beobachtet. Aus dem komplizierten Reaktionsgemisch konnte das tetramere (CH₃BCH₂)₄ isoliert werden, ein mit vier Methyl-Gruppen substituierter Achtring. Weiterhin treten flüchtige Methyl-borsäurestoff-Verbindungen auf, die sich durch Reaktion mit den Glaswänden bilden. Außerdem konnte noch eine feste Substanz der Zusammensetzung (BCH)_x an den Wänden des Zersetzungsrohres gewonnen werden.

Durch die Umsetzung von Bortrimethyl mit Wasser im Einschlußrohr unter Variation der Versuchsbedingungen und der Mischungsverhältnisse konnte D. Ulmschneider mit guten Ausbeuten Methyl-borsäure, Dimethyl-borsäure, Trimethyl-boroxol und Dimethyl-borsäureanhydrid erhalten. Diese Reaktionen, ebenso wie die Umsetzungen mit o-Phenylendiamin, o-Aminophenol und Brenzcatechin sind im Einschlußrohr schon bei 200–250 °C möglich. Bei den zuletzt genannten Umsetzungen wurden Heterocyklen mit Bor-Kohlenstoff, -Stickstoff bzw. -Sauerstoff erhalten.

Besonders überraschend war die Umsetzung von Bortrimethyl mit Essigsäure (H. Lehmann), bei der die Methan-Abspaltung bereits bei Zimmertemperatur eintrat. Das primär sich bildende Dimethyl-boracetat ist wenig beständig und neigt stark zu Dismutations- und weiteren Abspaltungsreaktionen.

Aus allen bisher bekannten Reaktionen des Bortrimethyls darf der Schluß gezogen werden, daß sie über Anlagerungs-Verbindungen verlaufen, in denen eine gewisse Aktivierung der Reaktionspartner eintritt.

Aussprache:

O. Neunhoeffer, Berlin: Von Interesse für den Organiker wäre das Bor-Analoge des Methylbenzthiazols, da sich wahrscheinlich Rückschlüsse auf die Elektronenkonfiguration bei Thiazolfarbstoffen ziehen ließen. E. Wiberg, München: Die der Verbindung $\text{CH}_3\text{B}=\text{CH}_2$ vergleichbare Verbindung $\text{CH}_3\text{B}=\text{S}$ kommt außer in einer niedermolekularen (trimeren, tetrameren, pentameren) Form auch in einer hochmolekularen Form vor. Wurde im Falle der Verbindung $\text{CH}_3\text{B}=\text{CH}_2$ ebenfalls eine solche hochpolymere Form beobachtet? Borazol und Benzol besitzen als Isostere Verbindungen ähnliche physikalische Eigenschaften. Sind im Falle der neu beschriebenen Heterocyklen entsprechende Analogien festzustellen? E. Thilo, Berlin-Adlershof: Welche Eigenschaften haben die hochmolekularen $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindungen und Phenylendiamin usw., und wie steht es mit der Hydrolysierbarkeit? Vortr.: Eine hochmolekulare Form des $\text{CH}_3\text{B}=\text{CH}_2$ konnte nicht beobachtet werden. Die mit dem Benzolring kondensierten Heterocyklen haben große Ähnlichkeit mit den isomeren Kohlenstoff-Verbindungen. Die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff nimmt bei den BCH_3 -Verbindungen mit zunehmender Polymerisation ab. Die Reaktionsprodukte mit Phenylendiamin usw. sind gegenüber Hydrolyse empfindlich.

H. J. BECHER und S. FRICK, Stuttgart: Die Konjugation zwischen Borazol- und Benzolringen (vorgelegt von S. Frick).

Die UV-Spektren der Borazol-Derivate $(\text{CH}_3\text{BNC}_6\text{H}_5)_3$ (I) und $(\text{HBNC}_6\text{H}_5)_3$ (II) zeigen im Bereich von 2100–3000 Å eine Absorption, die auf die Phenyl-Ringe zurückzuführen ist. Aus Intensität und Struktur der Absorption wird geschlossen, daß bei I die freien Elektronen des Stickstoffs nicht mit den π -Elektronen des Benzol-Ringes in Wechselwirkung stehen, sondern an der BN-Bindung teilhaben. Borazol- und Benzol-Ringe sind aus sterischen Gründen gegeneinander verdreht. Bei II entfällt die sterische Behinderung. Daher kann sich die Konjugation der freien Elektronen des Stickstoffs zum Borazol- und zum Benzol-Ring auswirken. Man beobachtet im UV-Spektrum eine Rotverschiebung gegenüber I. Weiterhin wurde über erste Untersuchungen an B-phenylierten Borazol-Derivaten berichtet.

Aussprache:

E. Wiberg, München: Es ist uns gelungen, dimeres Phenylborin (Fp 84,0–84,5 °C) durch Komproportionierung von Bortriphenyl und überschüssigem Diboran bei 50–60 °C und 4 atm Druck im Einschlußrohr darzustellen ($\text{BPh}_3 + 2 \text{BH}_3 \rightarrow 3 \text{BPhH}_2$). Dieses Phenylborin ergibt mit Ammoniak bei 170 °C und 12 atm Druck in praktisch quantitativer Ausbeute B-Triphenyl-borazol $3 \text{BPhH}_2 + 3 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{BPhNH})_3 + 6 \text{H}_2$. Auch Bortriphenyl reagiert mit Ammoniak (und Methylamin) bei 330 °C im Einschlußrohr unter Abspaltung derjenigen Borazol-Menge, die einer Bildung von B-Triphenyl-borazol entspricht.

K. SCHWABE und H. SALOMON, Dresden: Periodische Erscheinungen bei der anodischen Auflösung von Zink (vorgelegt von H. Salomon).

Nach einem Überblick über die Erscheinungen der Deckschichtpassivität werden die Verhältnisse bei dem anodischen Inlösengehen von Zink in verschiedenen Lösungen seiner Salze wie auch in Fremdsalz-Lösungen geschildert. Unter bestimmten Versuchsbedingungen treten bei der anodischen Auflösung von Zink periodische Stromstärkeschwankungen auf, die je nach Salztyp und gewählten übrigen Bedingungen verschiedenartige Form besitzen.

Diese Schwankungen treten nur in Lösungen bestimmter Anionen auf und sind durch Konzentration und Fremdsalz-Zusätze zu beeinflussen. Die Untersuchung des Einflusses von Anfangsstromdichte und Temperatur auf den Verlauf und die charakteristischen Größen der Schwankungen stützen die Auffassung, daß die Bildung festen Salzes, ein bestimmtes Konzentrationsgefälle Anode-Lösung und eine bestimmte Abscheidungsform des festen Salzes Voraussetzung für die beobachteten Effekte sind.

Aussprache:

E. Lange, Erlangen: Periodische Schwankungen der Galvanispannung an einer tellanodisch oder gesamtanodisch belasteten Metallelektrode sind nach vielen Untersuchungen mit dem Entstehen einer festen Deckschicht bei oft gleichzeitigem Verschwinden einer

anderen Deckschicht verbunden. Dies kann auch beim gesamtanodischen und chemischen Glänzen und Polieren vorkommen, doch brauchen beim Polieren nicht immer feste Deckschichten vorzuliegen. Joseph Fischer, Frankfurt: Welchen Einfluß üben die Verunreinigungen des Zinkes aus? Man sollte Einkristalle untersuchen. Vortr.: Nach unseren Messungen liegen bei den periodischen Schwankungen am Zink keine festen Deckschichten vor. — Die Schwingungsercheinungen sind unabhängig vom Reinheitsgrad des Anodenmaterials.

H. TOLLERT, Philippsthal: Die kinetische und stationäre Bestimmung von Lösungsgleichgewichten und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratationsenthalpien.

Von der von J. H. van't Hoff eingeführten klassischen stationären Rühr- bzw. Schüttelmethode (I) zur Bestimmung von Lösungsgleichgewichten unterscheidet sich die kinetische von O. Karsten eingeführte Methode der Auflösungs-geschwindigkeiten (II) dadurch, daß (I) im Sättigungszustand, (II) im ungesättigten Gebiet arbeiten; (II) vollzieht den Schritt zur Sättigung graphisch oder rechnerisch. Bei der Untersuchung des quartären Systems $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ bei 20 °C sowie des MgSO_4 -haltigen quinären Systems nach beiden Methoden wurde beobachtet, daß bei sehr guter Übereinstimmung der NaCl-Werte systematische Abweichungen bei den KCl-Werten bei mittleren MgCl_2 -Konzentrationen von 10 bis 50 Mol $\text{MgCl}_2/1000$ Mol H_2O auftreten. Sie betragen bis zu 1 Mol $\text{K}_2\text{Cl}_2/1000$ Mol H_2O , die nach (II) weniger gefunden werden. Bei 0 und 60 Mol MgCl_2 stimmen die K_2Cl_2 -Werte wiederum gut überein. Da Meßfehler ausscheiden, wird aus den reaktionskinetischen Besonderheiten von (I) und (II) eine thermodynamische Beziehung zwischen der Hydratationswärme W_H und der Hydratationszahl H für die das Lösungsgleichgewicht bestimmenden Salzkonzentrationen plausibel gemacht. Da andererseits für die Sättigungskonzentration c eines Salzes die empirische Beziehung gilt: $H = 1000/c$, ergibt sich die Möglichkeit, die nach (I) und (II) ermittelten c -Werte für die Berechnung der H -Zahl je Molekül empirisch zu bestimmen. Die Konstanz der H -Werte wird aus den binären Systemen für die einzelnen Salzkonzentrationen der quinären Systeme überprüft, wobei sich nur wenige Komponenten als korrekturbedürftig erweisen. Damit läßt sich an zahlreichen Beispielen der metastabile Sättigungszustand mit Hilfe der Hydrat-Theorie quantitativ bestimmen und zeigen, daß die nach (I) ermittelten Gleichgewichte Umlagerungen von reziproken Salzpaaaren erfahren, die zum Zusammenbruch des metastabilen Zustandes führen. Die Bedingungen seiner Verweilzeit werden diskutiert. Damit ergeben sich neue Einblicke in die Struktur des Sättigungszustandes von Lösungen höherer Systeme, welche die Möglichkeit zu deren technischen Lenkung ergeben.

Aussprache:

E. Lange, Erlangen: Die sog. „Hydratationszahlen“ stellen keine sehr eindeutigen Aussagen dar. Die thermochemische Aussage für den Auflösungsprozeß: (letzte) Lösungswärme = (aufzuwendende) Gitterenergie + (freizusetzende) Hydratationswärme der Ionen in (fast) gesättigter Lösung, kann für die Ausscheidung von Salz aus wenig übersättigter Lösung mit hinreichender Sicherheit durchaus umgekehrt werden. E. Wicke, Hamburg: Wie hat man sich die Verhältnisse physikalisch in den Fällen vorzustellen, in denen sich die Summe der Hydratationszahlen größer ergibt als die Molzahl des vorhandenen Lösungswassers? Vortr.: Die Angabe der Sättigungskonzentrationen MgSO_4 -haltiger höherer Systeme ist korrekturbedürftig. Daher enthalten die Hydratationszahlen zwei Aussagen: 1.) Über die wahre Lage eines Gleichgewichts und 2.) Über die Unterscheidungsmöglichkeit eines metastabilen Gleichgewichts von einem stabilen. So ergibt sich in dem erwähnten Fall des quaternären Systems bei etwa 30 Mol $\text{MgCl}_2/1000$ Mol H_2O nach (I) $H = 1019$ Mol H_2O , nach (II) $H = 998$ Mol H_2O ; die KCl-Konzentration nach (I) ist folglich zu hoch ausgefallen und liegt um 1,9 % im metastabilen Gebiet, nach (II) erscheint sie stabil. — Für solche Summen von Hydratationszahlen, die den Wert 1000 überschreiten, kommen drei Aussagen in Betracht. 1.) Es wird mit einem zu hoch hydratisierten Salz (z. B. MgSO_4) gerechnet, das in Lösung nicht vorliegt und daher als reziprokes Salzpaaar rechnerisch umgelagert werden muß (z. B. bei Gegenwart von NaCl in $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$). Auf diese Weise kann man den wirklichen Lösungszustand ausfindig machen. 2.) Wie in dem oben erwähnten Fall des MgSO_4 -freien quaternären Systems liegt die metastabile Übersättigung einer Komponente vor. 3.) Fall 1) kann sich ferner noch dem Fall 2) überlagern. Die Durchrechnung dieser drei Aussagen ergibt stets eine klare Entscheidung über den Lösungszustand.

P. ROYEN, Frankfurt/M.: Die physikalische Adsorption an Metallen und Metalloxyden in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung.

Der Verlauf der Wasserstoff-Reduktion von durch Fällung gewonnenem NiO wurde an bei 400, 800 und 1200 °C ausgeheizten Präparaten nach der Methode der charakteristischen B-Punktdrucke verfolgt. Unabhängig von der mit steigender Sinter-temperatur abnehmenden Aktivität und spezifischen Oberfläche bleiben bis zu Reduktionsgraden von rund 75 % Teile der Oberfläche oxydisch. Die Reduktion geht demnach von Phasenkeimen in der Oberfläche aus und verbreitet sich dreidimensional in den Kristalliten. Erst wenn bei höheren Reduktionsgraden die Ober-

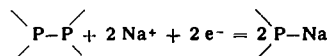
fläche rein metallisch wird, tritt ähnlich wie zu Beginn der Reduktion erneut eine schnelle Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ein. Wieweit andersartige Befunde von K. Hauße mit abweichenden Herstellungs- bzw. Reduktionsbedingungen zusammenhängen, bedarf noch der Klärung.

Aussprache:

H. Fritzsche, Ferrara (Italien): Wenn die Vorstellungen über das Zusammenbrechen oxydischer Oberflächen bei der Reduktion richtig sind, muß der B-Punkt zusammenfallen mit sprunghaften Änderungen des elektrischen Widerstandes. Vortr.: weist auf einschlägige Arbeiten von Hauße hin. F. K. Münzberg, Wertheim: Die Messung des „B-Punktes“ ist eine geeignete Methode, die Natur der Oxyde bzw. Verbindungen bei der Bedeckungspassivität zu ermitteln. W. H. Albrecht, Düren: Können auch Oxydsysteme, die Wasser enthalten, untersucht werden? Vortr.: Unter gewissen Voraussetzungen ist dies möglich.

P. ROYEN und A. WUTSCHEL, Frankfurt/M.: Reaktionen von Phosphor und Natrium in flüssigem Ammoniak.

Die Reaktionen von farblosem und rotem Phosphor mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurden eingehend untersucht. Dabei zeigte es sich, daß durch das gelöste Natrium die Einfachbindungen zwischen den Phosphor-Atomen nach dem Schema:



aufgebrochen werden. Durch anschließende Ammonolyse entstehen dabei die Natriumhydrogenphosphide und Natriumamid. Die Reaktion wird dadurch kompliziert, daß die Hydrogenphosphide und das relativ schwer lösliche Natriumamid mit noch nicht umgesetztem Phosphor in grundsätzlich ähnlicher Weise reagieren wie metallisches Natrium. Die Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte von Phosphor mit Natriumamid steht noch aus. Hingegen handelt es sich bei den tief gefärbten, roten Substanzen, die aus dem Natriumhydrogenphosphid und Phosphor entstehen, um röntgenamorphe Produkte, welche im Sinne von H. Krebs als Mischpolymerisate aufzufassen sind. Ähnliche Stoffe entstehen bei der Einwirkung von NaAsH₂, NaGeH₃, Na₃S und Na₃Se in flüssigem Ammoniak auf Phosphor. Durch Ansäuern dieser Verbindungen gelangt man zu gelben, amorphen Stoffen von der Art des sog. festen Phosphorwasserstoffs P₁₂H₄.

Aussprache:

H. Krebs, Bonn: Geordnete Mischpolymerisate zwischen Phosphor und den Alkalien, also kristallisierte Alkalipolyphosphide hohen Phosphor-Gehaltes, entstehen nach unseren Versuchen, wenn man 1.) weißen Phosphor bei Gegenwart von etwas Alkali wochenlang temperiert oder 2.) analog zur Darstellung Hittorfschen Phosphors weißen Phosphor aus einer Blei-Alkali-Legierung „umkristallisiert“. Infolge des hohen Phosphor-Gehaltes zeichnen sich die so erhaltenen Produkte durch eine relativ hohe Hydrolysebeständigkeit aus.

am 14. September 1955

C. MAHR, Marburg/L.: Neugestaltung des chemischen Grundpraktikums im Hochschulunterricht; Erfahrungen und Vorschläge.

Dem Chemiestudenten muß die qualitative anorganische Analyse in einer Form geboten werden, die ihrem heutigen Stande entspricht. Damit verliert sie aber weitgehend jene hohe Eignung, die der klassische analytische Trennungsgang seit Generationen für den chemischen Anfängerunterricht besaß. Es wird versucht, den didaktischen Wert des bisherigen qualitativ-analytischen Praktikums durch Einführung präparativer Trennungsaufgaben zu bewahren.

Aussprache:

E. Wiberg, München: Begrüßt die Reformvorschläge. Wer Grundpraktika leitet, weiß, wie leicht die analytische Tätigkeit in der Hand der Assistenten zum Selbstzweck entartet. Zweifellos gibt es viele weitere Möglichkeiten einer Einführung in die Chemie: seminaristische Kurse, präparative Arbeiten, physikalisch-chemische Messungen usw. Nur durch Kombination der Methoden nach dem Vorschlag des Vortr. wird es gelingen, den Anfängern den Eintritt in die Chemie interessanter, schmackhafter und weniger einseitig zu gestalten. E. Lange, Erlangen: Begrüßt die Vorschläge vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus. Es besteht der Wunsch, daß Physiker, Physiko-Chemiker und Chemiker durch Vereinbarungen die Chemiker-Ausbildung fördern. Hierher gehören auch Bemühungen um Einheitlichkeit benützter Begriffe, Symbole, Maßsysteme und dergl. K. Wintersberger, Ludwigshafen: Die Ausbildung in qualitativer anorganischer Analyse sollte wegen ihrer Bedeutung für die Schulung der Beobachtungsgabe keinesfalls beschnitten werden. Hingegen könnte die quantitative anorganische und organische Analyse (Verbrennungen!) wesentlich verkürzt werden. Der Chemiker kann nicht mehr alle handwerklichen Fertigkeiten seines Faches selbst beherrschen. Ulrich Hofmann, Darmstadt: Sind bei dem vorgeschlagenen Gang auch mit der allgemein unzureichenden Assistentenzahl ausreichende Kontrollen möglich? Vortr.: Bei den präparativen Trennungen sind wirksamere Kontrollen der Arbeitsweise möglich als bei der üblichen qualitativen Analyse. Wenn aber die Assistentenzahl zu gering ist, so sollte man deshalb nicht auf Fortentwicklung verzichten, sondern die Forderung nach ausreichendem Unterrichtspersonal umso dringender erheben!

H. FÖPPL, Münster: Zur Struktur der Alkaliperoxyde.

Aus Einkristall- und Pulveraufnahmen wurden Raumgruppen und Punktlagen der strukturell bisher unbekannten Alkaliperoxyde röntgenographisch bestimmt⁷⁾. Die Gitterkonstanten sind aus asymmetrischen Aufnahmen insbesondere mit CuK α -Röntgenstrahlung gewonnen und sind auf drei bis sieben (beim Cs₂O₂) X-Einheiten genau.

	a[kX]	b[kX]	c[kX]	Z	Raumgruppe	Kationen Param. u. Pktlg.	Anionen Punktlagen
Na ₂ O ₂ hex.	6,194		4,462	3	D _{3h} ^{3h} (C)	f) x = 0,29 g) x = 0,63	e) und h)
K ₂ O ₂ rhomb.	6,722	6,987	6,466	4	D _{2h} ¹⁸	e) y = 0,15	f)
Rb ₂ O ₂ rhomb.	4,193	7,061	5,971	2)	D _{2h} ³⁵	f) x = 0,250	j)
Cs ₂ O ₂ rhomb.	4,313	7,502	6,417	2)	D _{2h} ³⁵		

Die genauen Punktlagen wurden aus den geschätzten Linienintensitäten ermittelt. Dabei ergab sich die Möglichkeit, ohne Rücksicht auf den Bau der Peroxyd-Gruppe (von der nur angenommen wird, daß sie zentralsymmetrisch ist) die Parameter der Kationen-Lagen zu bestimmen. Auch für die Anionen gibt es in allen Fällen eine Reihe von Reflexen, deren Intensität nicht von einer speziellen Parameterwahl der Kationen abhängt. Im Peroxyd-Ion haben die Schwerpunkte der beiden O⁻-Elektronenwolken einen Abstand von 1,49 kX, die Länge des O₂²⁻-Ions beträgt 4,2 kX. Der Querschnittsradius, senkrecht zur O—O-Achse in der Mitte zwischen den Kernen gemessen, beträgt mindestens 1,22 kX. Dies steht im Einklang mit Fourier-Analysen an H₂O₂-Kristallen und den spektroskopisch ermittelten O—O-Abständen⁸⁾. Aus den Strukturen der Erdalkaliperoxyde wurden allerdings O—O-Abstände von 1,30 bis 1,33 abgeleitet. Im Hinblick auf die Verhältnisse bei der isoelektronischen F₂-Molekel mit einem Kernabstand von 1,435 kX⁹⁾ ist der höhere Abstand wahrscheinlicher.

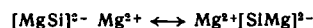
Das Peroxyd-Ion ist in den Alkaliperoxyden von jeweils acht Kationen umgeben, außer im Na₂O₂ mit neun Na⁺. Es handelt sich um weitgehend reine Ionenkristalle.

HEINZ KREBS, Bonn: Zur Deutung der Struktur der Zintl-Phasen.

Schon Zintl hat den Aufbau der Phasen vom Typ des NaTi zurückgeführt auf ein Gerüst gebildet aus Ti⁻ mit Diamant-Struktur und Na⁺ in den Lücken. Vertreter dieses Typs sind auch LiZn und LiCd. In diesen sind in Analogie zum H₂⁺-Molekel-Ion die Quantenzustände nicht voll besetzt.

In Substanzen vom Typ des MgTi bilden die Ti²⁻ ein primitiv-kubisches Gitter mit Resonanzen zwischen Elektronen in p-Zuständen entlang den Gittergeraden [100]. Auch dort gibt es Vertreter, bei denen die Quantenzustände nicht voll besetzt sind (LiTi, LiHg). Im LiBi und NaBi enthält das Bi⁻ die Elektronen-Konfiguration s²p⁴, so daß die Resonanz sich nur auf 2 Richtungen [100] und [010] erstreckt, das Gitter tetragonal verzerrt wird.

In den im Flußspat-Gitter kristallisierenden Substanzen Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn und Mg₂Pb kann man jeweils das Atom auf den Ca-Plätzen mit einer Hälfte der Mg-Atome zu einem Diamant-Gitter zusammenfassen, so daß folgende Resonanz möglich ist:



Der Bindungszustand am Si wird nach einem Vorschlag von H. Welker am besten durch einen richtungs-entarteten sp³-Hybrid beschrieben. Da der Resonanzvorgang im Gegensatz zu oben (MgTi) auf die Umgebung des Si-Atoms beschränkt ist, gleichen diese Stoffe in ihren elektrischen Eigenschaften denen der Elemente Si, Ge und Sn.

Im Gitter des Li₃N spannen $\frac{2}{3}$ der Li-Atome eine Schicht wie die der Kohlenstoff-Atome im Graphit auf. Die Sechsecke sind zentriert von N-Atomen. Der Bindungszustand am N innerhalb der Schicht [Li₃N]⁻ ist beschreibbar durch einen richtungs-entarteten sp²-Hybrid. Die sperrige Struktur der Verbindung wird so verständlich.

Das Na₃As-Gitter ist gekennzeichnet durch Schichten [NaAs]²⁻ mit BN-Struktur. Die Bindungselektronen in dieser Schicht sind charakterisierbar durch einen sp²-Hybrid.

Aussprache:

G. Brauer, Freiburg i. Br.: Kann die Betrachtungsweise auch zum Verständnis von Alternativentscheidungen zwischen verschiedenen Gittertypen (im Sinne von Morphotropiegrenzen) beitragen? Ein Beispiel ist das Paar LiTi-NaTi. LiTi hat den B2-Gittertyp, NaTi den im Vortrag ausführlich besprochenen Typ; die Elektronenverhältnisse der beteiligten Elemente scheinen aber völlig übereinstimmend zu sein. Vortr.: Da das Ausmaß der Überlappung der

⁷⁾ Vgl. diese Ztschr. 51, 497 [1938]; 66, 335 [1954].

⁸⁾ Vgl. Acta crystallogr. [London] 4, 15 [1951]; 3, 46 [1950]; 7 838 [1954].

⁹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 710 [1954].

Eigenfunktionen der Valenzelektronen und die Größenverhältnisse der Atome in den betrachteten Valenzzuständen schwer abschätzbar sind, ist die Voraussage für den genannten Fall schlecht zu machen. Man kann aber begründen, weshalb z. B. der NaCl-Gittertyp nicht auftritt.

W. HERR, Mainz: Die Anwendung der Neutronenaktivierung zur Altersbestimmung von Mineralien nach der Rhenium-Osmium-Methode. Zum natürlichen Vorkommen von Technetium.

Eine radiochemische Untersuchung führte erstmalig zur Aufstellung einer (relativen) Altersskala von Rhenium-haltigen Mineralien, insbes. Molybdänglanzen.

^{187}Re ist natürlich β -radioaktiv und zerfällt in stabiles ^{187}Os . Der Re-Gehalt der Erze wird durch Aktivierungsanalyse bestimmt. Es läßt sich an Radiographien zeigen, daß das Rhenium auch in sehr reinen Molybdänglanz-Blättchen ungleichmäßig verteilt sein kann und daß örtliche Konzentrationen bis zu ca. 1 % Re beobachtet wurden. Die Os-Spuren werden quantitativ durch ein bes. ausgearbeitetes Röst- und Destillationsverfahren isoliert und über den Thioharnstoff-Komplex spektralphotometrisch bestimmt. Der Gehalt an radiogenem ^{187}Os -Isotop im Os, der in den meisten Fällen sehr hoch ist, wird aus dem Defizit der mit Neutronen induzierten Radioaktivität ermittelt, d. h. es gelingt, durch die Verbindung von chemischer (mengenmäßiger) Analyse und der quantitativen Messung der Radioaktivität die Häufigkeit des ^{187}Os anzugeben. Da noch 0,002 μg normales Os durch Neutronenaktivierung sicher nachgewiesen werden können, ist die Erfassung sehr kleiner Prozentsätze normalen Osmiums in praktisch reinem radiogenen Osmium möglich. Bei einem zugrundegelegten Wert von $8 \cdot 10^{14}$ a für die Halbwertszeit des ^{187}Re (der dem wahren Wert bereits sehr nahe kommen dürfte) wird das Alter einiger norwegischer Molybdänglanze zu $2,7 \cdot 10^9$ a und $1,1 \cdot 10^9$ a errechnet. Das Mindestalter eines australischen und eines chilenischen Minerals ergibt sich zu $3 \cdot 10^8$ bzw. $2,5 \cdot 10^8$ a. Bei günstigen Re-Gehalten ist die Altersbestimmung noch mit 1 g Mineral möglich.

Kürzlich erbrachten Neutronenaktivierungsexperimente Andeutungen für das Vorhandensein eines langlebigen Isotops des Technetiums in bestimmten Mineralien. Aus geologisch alten Gadoliniten, Niobiten und Tantaliten von insgesamt mehr als 20 kg Erz hat Votr. das in Spuren von wenigen μg gegenwärtige Ruthenium (die mutmaßliche Tochtersubstanz) quantitativ isoliert und untersucht. Die massenspektrometrischen Messungen, die im Physikalischen Institut der Universität Bern ausgeführt wurden, zeigten, daß (innerhalb der Fehlergrenze) kein radiogenes Ru vorhanden war.

Es ist damit eindeutig bewiesen, daß in geologischen Zeiträumen (die Erze sind alle einige 10^9 a alt) das Vorhandensein von primär entstandenem β^- -instabilen Tc in diesen Mineralien auszuschließen ist. Diskutiert wird dagegen u. a. das Vorkommen kleinster Mengen von sekundär entstandenem ^{99}Tc ($T = 2 \cdot 10^5$ a) in bestimmten Molybdänglanzlagerstätten und Uranerzen (analog der Bildung von ^{14}C , ^3H , Pu), Quantitäten, die jedoch kaum ausreichen dürften, um damit einen spektralanalytischen Nachweis, ohne Einschaltung ganz extremer Anreicherungsverfahren, führen zu können. Für nicht ausgeschlossen wird erachtet, daß die Kernreaktion $^{99}\text{Tc}(n,n')^{99}\text{Tc}^m$ die kürzlich gemessene 6 h Tc^m -Aktivität zu deuten vermag.

H. LUX und T. NIEDERMAIER, München: Extinktionsmessungen als Hilfsmittel zur Erforschung von Gleichgewichten in Alkalihydroxyd-Schmelzen (vorgetr. von H. Lux).

Extinktionsmessungen an Alkalihydroxyd-Schmelzen oder anderen hochaggressiven schmelzflüssigen Lösungen können bis etwa 1000 °C so vorgenommen werden, daß man die Schmelze in einem Tiegel ohne Boden mit Hilfe eines fein geregelten Gasüberdrucks derart in der Schwebe hält, daß die Phasengrenzflächen oben und unten planparallel sind. Als Gefäßmaterial für Alkalihydroxyd-Schmelzen eignet sich Gold, das bei einem Wasserdampf-Gehalt der Gasphase von über 3 % farblos, bei geringerem Wasserdampf-Gehalt mit grasgrüner Farbe in Lösung geht.

Aus den bei verschiedenen Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdrucken bis 400 °C im Gleichgewichtszustand (d. h. bei Gegenwart von Peroxyd) aufgenommenen Extinktionskurven verd. Manganat-Lösungen ergab sich, daß in KOH-Schmelzen Manganat(VI) und -(V) nebeneinander vorkommen; nur in reiner Stickstoff-Atmosphäre lag der größte Teil des Mangans als himmelblaues Manganat(V) vor. In reinem Sauerstoff erreichte dagegen der Anteil von grünem Manganat(VI) nahezu 100 % bei 260 °C; bei höherer Temperatur beteiligte sich Manganat(V) in steigender Menge am Gleichgewicht. Die Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck war gering.

In NaOH-Schmelzen trat nur Manganat(V) auf; selbst unter den für die Bildung von Manganat(VI) günstigsten Bedingungen blieb dessen Menge unterhalb der Nachweisgrenze.

Auch bei den Ferrat-Gleichgewichten verhielten sich NaOH-Schmelzen völlig anders als KOH-Schmelzen. Während sich in NaOH-Schmelzen nur gelb-braunes Ferrat(III) bildet, dessen geringe Löslichkeit stark mit der Temperatur zunimmt, trifft man in KOH-Schmelzen bei 300 °C in reinem Sauerstoff im wesentlichen das rot-violette Ferrat(VI) an; bei geringerem Sauerstoff-Druck oder höherem Wasserdampf-Partialdruck beteiligt sich außer dem gelbbraunen Ferrat(III) als dritte Komponente auch noch ein farbloses Ferrat(III) an dem stark von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht.

Die Ergebnisse sprechen dafür, daß die Einstellung der Gleichgewichte mit Sauerstoff nicht unter Bildung von OH-Ion, sondern über die des einfach negativ geladenen Peroxyd-Ions verläuft, das in alkalischen Schmelzen eine größere Rolle zu spielen scheint, als man bisher angenommen hat.

Aussprache:

T. Krakay, München: In der KOH-Schmelze wurde ein farbloses Ferrat(III) gefunden. Ist es möglich, daß es sich hierbei um Ferrat(IV) und Ferrat(V) handelt? Votr.: Das ist nicht ganz ausgeschlossen, aber ein farbloses Ferrat(III) ist schon beschrieben worden.

D. JENTZSCH, Dresden: Verhalten von Metallchloro-Komplexen an einem Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung.

Es wurde die Verwendbarkeit von Anionenaustauschern in salzsaurer Lösung zu quantitativen Analysen verschiedenster metallurgischer Produkte geprüft. Von 25 Elementen wurden von 0,001–12,5 m Salzsäure die Elutionskonstanten, die unter bestimmten Bedingungen das Adsorptionsverhalten am Austauscher beschreiben, gemessen. Die teilweise große Bindefestigkeit der Elemente erklärt sich aus der Bildung negativ geladener Chloro-Komplexe. Im Prinzip lassen sich die untersuchten Elemente infolge ihrer Adsorptionsfähigkeit in vier Gruppen einteilen. Aus der Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Elementkonzentration für Zn, Cd, Cu und Fe(III) lassen sich auch für andere Elemente aus der Größe der Elutionskonstanten bei verschiedenen Säurekonzentrationen Aussagen über die vorliegenden Komplexe machen. Dabei ergibt sich allgemein, daß die Bindefestigkeit am Austauscher bei höheren Säurekonzentrationen dann abnimmt, wenn das entspr. Element höhergeladene Komplexe bildet. Die z. T. großen Unterschiede in den Elutionskonstanten gestatten quantitative Trennungen^{9a)}. Neu wird die Eisen + Mangan/Zink-Trennung für die Zink-Bestimmung in Kiesabbränden und Zinkcrzen, die Nickel/Kupfer-Blei-Zink-Trennung für Elektrolyt-Nickel, die Isolierung von Zink und Blei aus dem Mansfelder Kupferschiefer und die Gallium/Sn(IV)-Trennung innerhalb der quantitativen Analyse von Gallium beschrieben. Ebenfalls wird eine Aluminium-Calcium-Magnesium/Eisen-Kupfer/Zink-Kadmium-Blei-Trennung geschildert, die für die Serienanalysen von Flugstäuben zur Bestimmung von Aluminium, Eisen und Kadmium benutzt wird.

Der Vorteil, aller dieser Methoden liegt darin, daß mit Hilfe der Elutionskonstanten die Säulendimensionen mindestens größenordnungsmäßig berechnet werden können. Eine solche Berechnungsmöglichkeit erlaubt ohne umfangreiches Probieren die Verwendung dieser Verfahren für die verschiedensten Probleme.

Aussprache:

O. Schmitz-Dumont, Bonn: Bei hohen HCl-Konzentrationen wird z. B. in ZnCl_2 -Lösungen die Bildung höher geladener Komplexe angenommen, die weniger stark festgehalten werden sollen als die niedriger geladenen. Wenn der Effekt wirklich durch die höhere Ladung des komplexen Anions bedingt ist, müßte der gleiche Effekt (Herabsetzung der Adsorptions-Festigkeit) durch Zusatz von Alkalichlorid statt HCl erzielt werden.

Organische Chemie

am 15. September 1955

M. CALVIN, Berkeley: Untersuchung der Photosynthese mit ^{14}C -markiertem CO_2 (erscheint ausführlich in dieser Ztschr.).

W. BROSER und W. LAUTSCH, Berlin: Quantenausbeute der photochemischen Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindungen von Oxydase- und Cytochrom-Modellen (vorgetr. von W. Broser).

Die durch Licht hervorgerufene Spaltung der Kohlenoxyd-hämochromogene der Oxydase- und Cytochrom-Modelle (Meso-hämin-IX-Poly- α -L-(phenylalanin-glutaminsäure) bzw. Cytohämin-Poly- α -L-(phenylalanin-glutaminsäure)) wird quantitativ untersucht. Hierzu werden ihre verdünnten Lösungen in Anlehnung an die Warburgsche Methodik mit monochromatischem Licht, dessen Quantenintensität bolometrisch gemessen wird, intermittierend bestrahlt, wobei die Spaltung der Kohlenoxyd-Verbindung während der Hellperiode und ihre Rückbildung während der Dunkelperiode in Abhängigkeit von der Zeit photometrisch verfolgt wird. Aus der Differenz der Geschwindigkeitskonstanten der beobachteten Zeitgesetze 1. Ordnung für die Hell- und

^{9a)} Vgl. z. B. D. Jentzsch u. I. Pawlik, Z. analyt. Chemie 146, 88 [1955]; 147, 20 [1955].