

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-Test*<sup>8)</sup>, der eine viziiale Stellung anzeigt, positiv, aber auch der Kohlenstoff in 5-Stellung substituiert ist, liegt eine 5,6,7-Substitution vor.

<sup>8)</sup> Gazz. Chim. Ital. 1919, II, 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 Querzeta-*gen-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]

## Versammlungsberichte

### GDCh-Hauptversammlung 1955

München, vom 11. bis 16. September 1955

#### Plenarvorträge

am 13. September 1955

W. KLEMM, Münster: *Die Entwicklung der anorganischen Chemie seit Kriegsende*<sup>1)</sup>.

R. B. WOODWARD, Cambridge (USA): *Neuere Ergebnisse der Naturstoff-Chemie*<sup>1)</sup>.

am 14. September 1955

H. O. L. FISCHER, Berkeley (USA): *Chemische Synthesen von Zwischenprodukten des Zuckerstoffwechsels*<sup>1)</sup>.

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  $\alpha$ -1-6-Bindung festgestellt. Die Konstitution der Schärdinger-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  $\alpha$ - $\gamma$ -Di-(p-oxy-phenyl)-propylethen zu erblicken. Sie werden durch Säuren sowie durch Dehydrasen zur Polymerisation oder Kondensation gebracht und sind Phenylöge der Oxy-zimtalkohole, 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- $\beta$ -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-Erdmann* und *O. Goldschmidt* sowie der Perjodsäure-Methode von *E. Adler* verglichen. Auf die C<sub>9</sub>-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-Erdmann* 0,2, *Freudenberg* 0,4 Phenyl-hydroxyl pro C<sub>9</sub>). Diese Einzelfrage muß noch geklärt werden. Die Reaktionen des Lignins, insbes. der Bisulfit-Aufschluß 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 ausgebildeten Säure-Polymerisate der Catechine folgt das aus verschiedenen sekundären Bausteinen des Coniferylalkohols durch irreversible Kondensation aufgebauten Lignin.

<sup>1)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: *Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren*<sup>2)</sup>.

#### Diskussionsvorträge

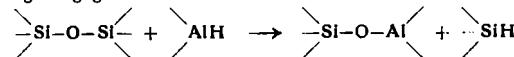
##### Anorganische Chemie

am 12. September 1955

G. FRITZ, Marburg/L.: *Über die Spaltung der Si–O-Bindung mit LiAlH<sub>4</sub> unter Bildung von Siliciumwasserstoff-Verbindungen*.

Aus Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> erhält man mit LiAlH<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur nicht das Disiloxan Si<sub>2</sub>OH<sub>6</sub>, sondern man beobachtet die stürmisch verlaufende Bildung von SiH<sub>4</sub>. Neben der bekannten Reaktion<sup>3)</sup> der >SiCl-Bindung mit LiAlH<sub>4</sub> zu >SiH hat sich die Spaltung der im Si<sub>2</sub>OCl<sub>6</sub> 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(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> reagiert mit LiAlH<sub>4</sub> spontan unter SiH<sub>4</sub>-Bildung, wobei gleichzeitig als weißer Niederschlag LiAl(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> entsteht. Diesen Ergebnissen zufolge ist aus (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiOSi(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit LiAlH<sub>4</sub> die Bildung von SiH<sub>4</sub> zu erwarten, die bei Zimmertemperatur auch sofort einsetzt. Ganz entsprechend verhält sich Polyäthyl-silicat. In beiden Fällen wird bei einem Überschuß der Kiesel-säureester das gesamte LiAlH<sub>4</sub> verbraucht, und man beobachtet dabei die Bildung eines weißen Niederschlags, 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–Si-Bindung mit LiAlH<sub>4</sub> vorgenommen werden. Aus einem Methyl-silicon erhält man das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> neben einem in Äther unlöslichen weißen Niederschlag.

Diese hier beobachteten Spaltungen der Si–O–Si-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 Typs >AlOSiX<sub>3</sub> (X=OR, H, R) an der Si–O-Bindung durch LiAlH<sub>4</sub> weiter gespalten werden und das Silicium als flüchtige Verbindung aus dem Rückstand verschwindet.

Auch kein gemahnter Quarzsand gibt mit LiAlH<sub>4</sub> eine langsame SiH<sub>4</sub>-Entwicklung und ebenso reagiert aus Wasserglas gefällte Kiesel-säure mit LiAlH<sub>4</sub> unter H<sub>2</sub>- und SiH<sub>4</sub>-Bildung.

#### Aussprache:

W. Simmler, Augsburg: Ebenso wie Cl<sub>2</sub>Si–O–SiCl<sub>3</sub> nicht an der Si–O–Si-Blindung durch AlCl<sub>3</sub> gespalten wird, fanden wir (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si–O–Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bis 120°C gegenüber AlCl<sub>3</sub> beständig. Wir fanden, daß AlCl<sub>3</sub> die Si–O–C-Bindung gemäß (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si–OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + AlCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si–O–AlCl<sub>3</sub> (I) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl gespalten wird. (I) ist im Hochvakuum nicht flüchtig und geht beim Erhitzen nach (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si–O–AlCl<sub>3</sub>  $\rightarrow$  (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub> +  $1/x$ (ClAlO)<sub>x</sub> in hochpolymeres Aluminiumoxychlorid über. (I) ist in Benzol dimer<sup>4)</sup>. O. Klejnot, München: Im Laboratorium von Prof. Wiberg wurden ausgedehnte Untersuchungen mit Diboran ausgeführt. Si(OR)<sub>4</sub> wird leicht gespalten. Alle OR-Verbindungen des gesamten Periodensystems werden bei BH<sub>4</sub> gespalten außer den Äthern. Etwa entstehendes H<sub>2</sub>Si–O–SiH<sub>3</sub> dürfte wegen alkalischer Reaktion sowie SiH<sub>4</sub> liefern (Ladenburgsche Reaktion z. B. von SiH(OR)<sub>3</sub>). Vortr.: Der Mechanismus dürfte bei BH<sub>4</sub> oder BH<sub>3</sub> ein anderer sein als bei LiAlH<sub>4</sub>. H. W. Schmidt, Hannover: Schlägt vor, an Stelle von teurem LiAlH<sub>4</sub> die

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. 67, 541 [1955].

<sup>3)</sup> A. E. Finholt, A. I. Bond Jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 [1947].

<sup>4)</sup> E. Wiberg u. W. Simmler, unveröffentl.

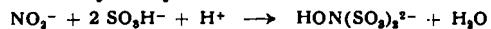
neuerdings leicht zugänglichen  $R_2AlH$ -Verbindungen (Ziegler) zu verwenden, die einen hohen Siedepunkt besitzen. Eigene Arbeiten bestätigen den vom Vortrag mitgeteilten Effekt. O. Schmitz-Du Mont, Bonn: Wurde versucht, die Ester der Kieseläsäure mit  $LiH$  oder  $NaH$  umzusetzen? Es könnten sich Analogen zeigen zu der von uns untersuchten Reaktion von  $LiH$  bzw.  $NaH$  mit Aluminiumäthylat, das  $NaH$  additiv bindet und mit  $LiH$  unter Substitution von  $C_2H_5O$  durch  $H$  reagiert. H. Stamm, Essen-Stadtwald: Läßt sich die Umsetzung zwischen Silikonen und  $LiAlH_4$  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. Stimmer: Bei dem Versuch die  $Si-O-Si$ -Bindung im  $Cl_2SiOSiCl_2$  mit  $AlBr_3$  zu spalten, habe ich nach tagelangem Kochen am Rückfluß immer wieder beobachtet, daß sich  $AlCl_3$  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-Du Mont: 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 Chemismus 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 ( $pH = 5$  bis 7) untersucht.

Hierzu wurden analytische Methoden ausgearbeitet, welche die quantitative Bestimmung von Nitrit, Sulfit, Hydrogensulfit und Hydroxylamin-disulfonat in einer Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion ermöglichen.

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.

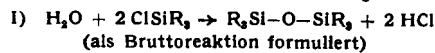
Für die Geschwindigkeit der Bildung von Hydroxylamin-disulfonat wurde folgendes Gesetz gefunden:

$$V = \frac{dc HON(SO_3)^{2-}}{dt} = k_1 \cdot c NO_2^- \cdot a H^+ + k_2 \cdot c NO_2^- \cdot c SO_3^{2-} \cdot a H^+$$

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 Hydratiformen  $NO_2H_2^+$ ) verläuft. Das Glied  $k_1 \cdot c NO_2^- \cdot a H^+$  entspricht im Hinblick auf seine Form und die Größe der Konstanten  $k_1$  dem Geschwindigkeitsgesetz des  $O$ -Isotopenaustausches zwischen salpetriger Säure und Wasser ( $NO \cdot OH + O^+H_2 \rightarrow NO \cdot OH + OH_2^+$ ) und der „Nitrit-Azid-Reaktion“ ( $NO_2^- + N_3^- + 2 H^+ \rightarrow N_2 + N_3O + H_2O$ ), bei welcher ein entspr. Reaktionsmechanismus in reiner Form vorliegt. Aus der Tatsache, daß die Nitrit-Hydrogensulfit-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  $SO_3^{2-}$  in einem vorgelagerten Gleichgewicht an  $HNO_2$  anlagert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wahrscheinlich durch den durch  $H^+$  katalysierten Zerfall des hierdurch gebildeten Komplexes bestimmt.

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

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



<sup>1)</sup> M. Anbar u. H. Taube, J. Amer. chem. Soc. 76, 6243 [1954].  
<sup>2)</sup> 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  $ClSi(CH_3)_3$ , bei  $20^\circ C$  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  $20^\circ C$  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  $H_2O/SiO_2$  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  $20^\circ C$  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 Carbid-Bildung) verglüht wird. Das benutzte Standardpräparat enthielt (nach der Reinigung auf  $100^\circ C$  erhitzt) an der zugänglichen Oberfläche 0,0502  $H_2O/SiO_2$  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.: Ausgenützt wurden die verhältnismäßig großen Unterschiede der Sinterung, die einerseits beim Erhitzen wasserhaltiger Silicagel-Präparate auf mittlere Temperaturen (in Luft), andererseits beim Erhitzen sehr wasserärmer 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 Auflösung 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 Analysenergebnisse sind.

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

Alle kondensierten Phosphate mit Kondensationsgraden über 3 hydrolyseren 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 komplizierter Natur — bevorzugt von den Endgruppen her eintritt. Unter diesen Bedingungen enthalten die Endprodukte angenähert 50 % des  $P_2O_5$ -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. ULM SCHNEIDER 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  $400^\circ C$  ein; sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei nur wenig erhöhten Temperaturen wird auch Wasserstoff-Abspaltung beobachtet. Aus dem komplizierten Reaktionsgemisch konnte das tetramere  $(CH_3BCH_3)_4$  isoliert werden, ein mit vier Methyl-Gruppen substituierter Achtiring. Weiterhin treten flüchtige Methyl-bor-sauerstoff-Verbindungen auf, die sich durch Reaktion mit den Glaswänden bilden. Außerdem konnte noch eine feste Substanz der Zusammensetzung  $(BCH_3)_x$  an den Wänden des Zersetzungsröhres 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-Phenyldiamin, o-Aminophenol und Brenzcatechin sind im Einschlußrohr schon bei 200–250 °C möglich. Bei den zuletzt genannten Umsetzungen wurden Heterocyclen mit Bor-Kohlenstoff, -Stickstoff bzw. -Sauerstoff erhalten.

Besonders überraschend war die Umsetzung von Bortrimethylsilan 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 Rückslüsse auf die Elektronenkonfiguration bei Thiazolfarbstoffen ziehen ließen. *E. Wiberg, München:* Die der Verbindung  $\text{CH}_3\text{B} = \text{CH}_4$  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  $\text{CH}_3\text{B} = \text{CH}_4$  ebenfalls eine solche hochpolymere Form beobachtet? *Borazol* und *Benzol* besitzen als Isostere Verbindungen ähnliche physikalische Eigenschaften. Sind im Falle der neu beschriebenen Heterocyclen entsprechende Analogien festzustellen? *E. Thilo, Berlin-Adlershof:* Welche Eigenschaften haben die hochmolekularen  $\text{B}(\text{CH}_3)_n$ -Verbindungen und *Phenylenediamin* usw., und wie steht es mit der Hydrolyserbarkeit? *Vortr.:* Eine hochmolekulare Form des  $\text{CH}_3\text{BCH}_3$  konnte nicht beobachtet werden. Die mit dem Benzolring kondensierten Heterocyclen haben große Ähnlichkeit mit den isosteren Kohlenstoff-Verbindungen. Die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff nimmt bei den  $\text{B}(\text{CH}_3)_n$ -Verbindungen mit zunehmender Polymerisation ab. Die Reaktionsprodukte mit *Phenylenediamin* usw. sind gegenüber Hydrolyse empfindlich.

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

Die UV-Spektren der Borazol-Derivate ( $\text{CH}_3\text{BNC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub> (I) und ( $\text{HBNC}_6\text{H}_4$ )<sub>3</sub> (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  $\pi$ -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 ( $\text{BPh}_3 + 2 \text{BH}_3 \rightarrow 3 \text{BPh}_2$ ). Dieses Phenylborin ergibt mit Ammoniak bei 170 °C und 12 atm Druck in praktisch quantitativer Ausbeute B-Triphenyl-borazol 3  $\text{BPh}_2 + 3 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{BPhNH})_3 + 6 \text{H}_2$ . Auch Bortriphenyl reagiert mit Ammoniak (und Methylamin) bei 330 °C im Einschlußrohr unter Abspaltung derjenigen Benzol-Menge, die einer Bildung von B-Triphenyl-borazol entspricht.

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

Nach einem Überblick über die Erscheinungen der Deckschicht-  
tenpassivität werden die Verhältnisse bei dem anodischen In-  
lösungsgehen von Zink in verschiedenen Lösungen seiner Salze wie  
auch in Fremdsalz-Lösungen geschildert. Unter bestimmten Ver-  
suchsbedingungen treten bei der anodischen Auflösung von Zink  
periodische Stromstärkeschwankungen auf, die je nach Salztyp  
und gewählten übrigen Bedingungen verschiedenartige Form be-  
sitzen.

Diese Schwankungen treten nur in Lösungen bestimmter Anionen auf und sind durch Konzentration und Fremdsalz-Zusätze zu beeinflussen. Die Untersuchung des Einflusses von Anfangstromdichte 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 Galvanospaltung an einer teilanodisch oder gesamtanodisch belasteten Metallektrode sind nach vielen Untersuchungen mit dem Entstehen einer festen Schicht bei oft gleichzeitigem Verschwinden einer

anderen Deckschicht verbunden. Dies kann auch beim gesamtanodischen und chemischen Glänzen und Polleren 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 Schwingungen 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 thermodynamischen 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 Auflösungsgeschwindigkeiten (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  $20^\circ\text{C}$  sowie des  $\text{MgSO}_4$ -haltigen quinären Systems nach beiden Methoden wurde beobachtet, daß bei sehr guter Übereinstimmung der  $\text{NaCl}$ -Werte systematische Abweichungen bei den  $\text{KCl}$ -Werten bei mittleren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen von 10 bis 50 Mol  $\text{MgCl}_2/1000$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auftreten. Sie betragen bis zu 1 Mol  $\text{K}_2\text{Cl}_4/1000$  Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , die nach (II) weniger gefunden werden. Bei 0 und 60 Mol  $\text{MgCl}_2$  stimmen die  $\text{K}_2\text{Cl}_4$ -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 Hydrationszahl  $H$  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 Moleköl empirisch zu bestimmen. Die Konstanz der  $H$ -Werte wird aus den binären Systemen für die einzelnen Salzkomponenten 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 Salzpaaren 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 + (freiwerdende) 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? **Vörts**: 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 metastablen Gleichgewichts von einem stabilen. So ergibt sich in dem erwähnten Fall des quaternären Systems bei etwa 30 Mol  $MgCl_2$ /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 Salzpaar rechnerisch umgelagert werden muß (z. B. bei Gegenwart von  $NaCl$  in  $Na_2SO_4 + MgCl_2$ ). Auf diese Weise kann man den wirklichen Lösungszustand aufsichtlich 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 Abhangigkeit 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-Punktsdrucke verfolgt. Unabhängig von der mit steigender Sintertemperatur 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-

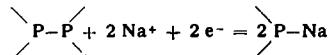
fläche rein metallisch wird, tritt ähnlich wie zu Beginn der Reduktion erneut eine schnelle Verkleinerung der spezifischen Oberfläche ein. Wieweit andersartige Befunde von K. Hauffe mit abweichendem Herstellungs- bzw. Reduktionsbedingungen zusammenhängen, bedarf noch der Klärung.

#### 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 Hauffe hin. F. K. Münzberg, Wertheim: Die Messung des „B-Punktes“ ist eine geeignete Methode, die Natur der Oxyde bzw. Verbindungen bei der Bedeckungsspannigkeit 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 Mischpolymerivate aufzufassen sind. Ähnliche Stoffe entstehen bei der Einwirkung von  $\text{NaAsH}_4$ ,  $\text{NaGeH}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}$  in flüssigem Ammoniak auf Phosphor. Durch Ansäuern dieser Verbindungen gelangt man zu gelben, amorphen Stoffen von der Art des sog. festen Phosphorwasserstoffs  $\text{P}_{12}\text{H}_8$ .

#### Aussprache:

H. Krebs, Bonn: Geordnete Mischpolymerivate 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 tempert oder 2.) analog zur Darstellung Hittorfischen 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 vorliest 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 beschränkt werden. Hingegen könnten 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 wirksame 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 bestimmt<sup>7)</sup>. Die Gitterkonstanten sind aus asymmetrischen Aufnahmen insbesondere mit CuK $\alpha$ -Röntgenstrahlung gewonnen und sind auf drei bis sieben (beim  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ) X-Einheiten genau.

	a[kX]	b[kX]	c[kX]	Z	Raumgruppe	Kationen Param. u. Pktlg.	Anionen Punktlagen
$\text{Na}_2\text{O}_2$ hex.	6,194		4,462	3	$D_{3h}^5$ (C)	f) $x = 0,29$ g) $x = 0,63$	e) und h)
$\text{K}_2\text{O}_2$ rhomb.	6,722	6,987	6,466	4	$D_{2h}^{18}$	e) $y = 0,15$	f)
$\text{Rb}_2\text{O}_2$ rhomb.	4,193	7,061	5,971	2	$D_{2h}^{35}$	f) $x = 0,250$	j)
$\text{Cs}_2\text{O}_2$ 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 zentrale symmetrisch 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  $\text{O}_2^-$ -Elektronenwolken einen Abstand von 1,49 kX, die Länge des  $\text{O}_2^-$ -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 von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Kristallen und den spektroskopisch ermittelten O—O-Abständen<sup>8)</sup>. 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  $\text{F}_2$ -Moleköl mit einem Kernabstand von 1,435 kX<sup>9)</sup> ist der höhere Abstand wahrscheinlicher.

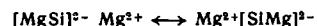
Das Peroxyd-Ion ist in den Alkaliperoxyden von jeweils acht Kationen umgeben, außer im  $\text{Na}_2\text{O}_2$  mit neun  $\text{Na}^+$ . Es handelt sich um weitgehend reine Ionenkristalle.

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

Schon Zinnl hat den Aufbau der Phasen vom Typ des  $\text{NaTl}$  zurückgeführt auf ein Gerüst gebildet aus  $\text{Tl}^-$  mit Diamantstruktur und  $\text{Na}^+$  in den Lücken. Vertreter dieses Typs sind auch  $\text{LiZn}$  und  $\text{LiCd}$ . In diesen sind in Analogie zum  $\text{H}_2^+$ -Moleköl-Ion die Quantenzustände nicht voll besetzt.

In Substanzen vom Typ des  $\text{MgTl}$  bilden die  $\text{Tl}^{2-}$  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 ( $\text{LiTl}$ ,  $\text{LiHg}$ ). Im  $\text{LiBi}$  und  $\text{NaBi}$  enthält das Bi<sup>2+</sup> die Elektronen-Konfiguration  $s^2p^4$ , so daß die Resonanz sich nur auf 2 Richtungen [100] und [010] erstreckt, das Gitter tetragonal verzerrt wird.

In den im Flußpat-Gitter kristallisierenden Substanzen  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  und  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  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  $sp^3$ -Hybrid beschrieben. Da der Resonanzvorgang im Gegensatz zu oben ( $\text{MgTl}$ ) 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  $\text{Li}_2\text{N}$  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  $[\text{Li}_2\text{N}]^-$  ist beschreibbar durch einen richtungs-entarteten  $sp^2$ -Hybrid. Die sperrige Struktur der Verbindung wird so verständlich.

Das  $\text{Na}_3\text{As}$ -Gitter ist gekennzeichnet durch Schichten  $[\text{NaAs}]^{2-}$  mit BN-Struktur. Die Bindungelektronen in dieser Schicht sind charakterisierbar durch einen  $sp^2$ -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  $\text{LiTl-NaTl}$ .  $\text{LiTl}$  hat den B2-Gittertyp,  $\text{NaTl}$  den im Vortrag ausführlich besprochenen Typ; die Elektronenverhältnisse der beteiligten Elemente scheinen aber doch völlig übereinstimmend zu sein. Vortr.: Da das Ausmaß der Überlappung der

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

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

<sup>9)</sup> 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.

$^{187}\text{Re}$  ist natürlich  $\beta$ -radioaktiv und zerfällt in stabiles  $^{187}\text{Os}$ . 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 radioaktivem  $^{187}\text{Os}$ -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  $^{187}\text{Os}$  anzugeben. Da noch 0,002  $\mu\text{g}$  normales Os durch Neutronenaktivierung sicher nachgewiesen werden können, ist die Erfassung sehr kleiner Prozentsätze normalem Osmiums in praktisch reinem radioaktivem Osmium möglich. Bei einem zugrundegelegten Wert von  $8 \cdot 10^{-6}$  für die Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  (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 An��utungen 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 Vortr. das in Spuren von wenigen  $\mu\text{g}$  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 Fehlertoleranz) kein radioaktives 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  $\beta$ -instabilem Te in diesen Mineralien auszuschließen ist. Diskutiert wird dagegen u. a. das Vorkommen kleiner Mengen von sekundär entstandenem  $^{90}\text{Te}$  ( $T = 2 \cdot 10^6$  a) in bestimmten Molybdänglanzlagern und Uranerzen (analog der Bildung von  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $\text{Pu}$ ). 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  $^{90}\text{Tg}(\text{n},\text{n}')$   $^{90}\text{Te}$  die kürzlich gemessene 6 h Tem-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  $1000^\circ\text{C}$  so vorgenommen werden, daß man die Schmelze in einem Tiegel ohne Boden mit Hilfe eines fein geregelten Gasüberdrucks derart in der Schwebelage 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 gräulicher Farbe in Lösung geht.

Aus den bei verschiedenen Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdrucken bis  $400^\circ\text{C}$  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 reinem 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  $260^\circ\text{C}$ ; 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  $300^\circ\text{C}$  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. Krakkay, 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? Vortr.: 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 höher geladene Komplexe bildet. Die z.T. großen Unterschiede in den Elutionskonstanten gestatten quantitative Trennungen<sup>92</sup>). 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 Flugstäben zur Bestimmung von Aluminium, Eisen und Cadmium benutzt wird.

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

Aussprache:

**O. Schmitz-Dumont, Bonn:** Bei hohen HCl-Konzentrationen wird z. B. in  $\text{ZnCl}_2$ -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  $^{14}\text{C}$ -markierten  $\text{CO}_2$*  (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- $\alpha$ - $\beta$ -(phenylalanin-glutaminsäure) bzw. Cytohämin-Poly- $\alpha$ -(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

<sup>92</sup>) Vgl. z. B. D. Jentzsch u. I. Pawlik, Z. analyt. Chemie 146, 88 [1955]; 147, 20 [1955].