

der Sublimation im Hochvakuum tritt Zerfall unter Abscheidung eines Metallspiegels bei $\sim +75^\circ\text{C}$ ein. Das überraschende, von den sonst ausnahmslos farblosen Wismut-tri-organylen abweichende Verhalten legt die Annahme nahe, daß eine Molekelpunktgestalt mit zentrischer Anordnung der Metall gebundenen Ringe vorliegt.

Weitere Arbeiten zeigen, daß auch karminrotes $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ sowie schwarzes $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ zugänglich sind. Der polymere Charakter nimmt beim Gang zu diesen niedrigeren Homologen jedoch stetig zu.

Eingegangen am 26. Februar 1957 [Z 441]

Versammlungsberichte

Kongreß der europäischen Föderation für Korrosion

Paris, 18.-24. November 1956

Neben Plenarsitzungen, die große Zusammenfassungen einzelner Gebiete brachten, wurden in 7 Sektionen Kurzvorträge gehalten. Die Sektionen waren: 1.) Theoretische Grundlagen und Prinzipien der Korrosion, 2.) Allgemeine Phänomene der Korrosion, 3.) Spezielle Korrosionsfälle und Korrosion in Atomreaktoren, 4.) Methoden der Korrosionsverhütung, 5.) Untersuchungsmethoden, Prüfmethoden und Kontrolle, 6.) Korrosion und Korrosionsschutz von Fertigwaren, 7.) Wirtschaftliche Gesichtspunkte.

Leider ließen die Vorträge der Sektionen 3-7 sowie eines Symposiums über die Korrosion von Aluminium parallel. Da überdies die Zeitpläne der Vorträge zum Teil nicht eingehalten und die Vorträge an den Saaleingängen nicht laufend angekündigt wurden, gingen manche interessante Vorträge verloren. Da der wichtigste Zweck eines Kongresses in der persönlichen Fühlungnahme der Teilnehmer liegt, wurde das Fehlen eines Teilnehmerverzeichnisses allgemein als Mangel empfunden.

Im Nachstehenden sei kurz über einige Vorträge aus den Sektionen 1.) und 2.) berichtet.

R. Piontelli betrachtet die Korrosionserscheinungen als kinetisches Phänomen, das von den Faktoren „Überführungsarbeit“ und „Umwandlungswiderstand“ abhängt. Die Größe der Überführungsarbeit kann sowohl experimentell als auch thermodynamisch definiert werden. Je nach dem Umwandlungswiderstand unterscheidet Piontelli drei Klassen von Metallen, von denen die Klasse der „tragen Metalle“ durch unvollkommene Elektroneninnenschalen gekennzeichnet ist. Aus dieser Einteilung folgt eine Abgrenzung der Begriffe „Schutz“, „Immunität“ und „Passivität“.

Über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Korrosion im Erdreich berichtete P. Kirkov. Es wurde die Korrosion von Eisen, Blei, Zink und Kupfer in verschiedenen Bodentypen untersucht. Danach ist die Korngröße des Erdreiches von untergeordneter Bedeutung. p_{H} -Änderungen innerhalb der üblichen Grenzen bewirken im Boden Veränderungen der Korrosionsprodukte, die ihrerseits auf den Ablauf der Korrosion rückwirken. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird in erster Linie von der Sauerstoff-Konzentration im Erdreich bestimmt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff verlangsamt sich die Korrosion und hängt von (chemischen und physikalischen) Lokalelementen ab, wobei organische Stoffe als Depolarisatoren wirken können. Die Bodenkorrosion kann wesentlich verringert werden, wenn man das Objekt so in den Boden versenkt, daß der Sauerstoff zum ganzen Objekt gleichmäßigen Zutritt hat (besonders für Wasserleitungen wichtig).

Über die Kinetik der Bleiseifenbildung und deren Strukturveränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur referierte J. J. Trillat. Bei Untersuchungen mit einem neu entwickelten Röntgenspektrographen konnten zahlreiche mehr oder weniger stabile polymorphe Formen von Bleiseifen festgestellt werden. Sie unterscheiden sich voneinander durch den Neigungswinkel ihrer Moleküle zur Oberfläche des Metalls. So sind z. B. bei 23°C die Moleküle von Bleioleat senkrecht, oberhalb 23°C schräg zur Blei-Oberfläche orientiert.

J. Frasch berichtet über eine kolloidchemische Interpretation der Korrosion und Inhibition. Entstehen bei der Korrosion eines Metalls beim Anodenvorgang in etwa neutralen Lösungen kolloidale Hydroxyde oder basische Salze, so können diese positiv oder negativ geladen sein. Positiv geladene Kolloide werden von der gleichfalls positiv geladenen Metalloberfläche (Lokalkathoden) abgestoßen und können die Metalloberfläche nicht schützen. Negativ geladene Hydroxyde ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ in phosphorsaurer Lösung) werden von der positiv geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen, gelangen in innigen Kontakt mit der Metalloberfläche und flocken dort aus. Es hängt von der Porosität des so entstehenden Filmes ab, ob eine Inhibition oder Aktivierung des Korrosionsvorganges eintreten wird. Durch Umladung verschiedener gewöhnlich positiv geladener Kolloide kann in einer Reihe von Fällen eine starke Inhibition der Korrosion erreicht und dadurch die oben dargelegte Anschauung gestützt werden.

G. Bianchi sprach über die Polarisation der kathodischen Reduktion von gelöstem Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd an Pla-

tin-, Graphit- und Magnetit-Elektroden. Die Reduktion von O_2 zu H_2O_2 verläuft mit einer kleinen Überspannung; die Reduktion des H_2O_2 zu Wasser benötigt eine hohe Überspannung, die der Überspannung der anodischen Oxydation von H_2O_2 zu Sauerstoff fast gleich ist.

Das Korrosionsverhalten von Weicheisen in Modellgasen (CO_2 , O_2 , N_2) behandelte J. Morlet. In wässriger Phase, die mit dem genannten Modellgas gesättigt war, ist die Korrosionsgeschwindigkeit der Zeit, dem CO_2 -Partialdruck und dem O_2 -Partialdruck proportional, wobei die korrosive Wirkung des Sauerstoffes jene des CO_2 um Vieles überwiegt. Eine schützende Deckschicht bildet sich unter diesen Bedingungen nicht. In gasförmiger Phase tritt keine Korrosion auf, wenn der Taupunkt nicht unterschritten wird. Wird der Taupunkt unterschritten, so kommt es rasch zur Korrosion, wobei die gebildeten Korrosionsprodukte im Falle kleiner Temperaturdifferenzen einen schützenden Überzug ausbilden; bei großen Temperaturdifferenzen ist die Schutzwirkung des entstehenden Überzuges ungenügend. Analoge Versuche mit Stadtgas führten zu denselben Ergebnissen.

Nach Smalowski und Ostrowska zeigen Einkristalle auf den verschiedenen Kristallflächen große Unterschiede der kathodischen Polarisation. Speziell die Oktaederflächen polarisieren bereits bei kleinen Stromdichten viel stärker als die Würffelflächen. Die Vortragenden nehmen an, daß mit Ammoniumnitrat an den einzelnen Flächen elektrische Kräfte auftreten, die 0,5 V übersteigen können. Die plötzlichen Potentialsprünge knapp vor dem Bruch bei Zugversuchen von in NH_4NO_3 -Lösungen korrodierenden Eisenproben, werden auf das Freilegen derartiger verschieden orientierter Kristallflächen zurückgeführt. Der eindiffundierende Sauerstoff spielt unter dem Einfluß der Nitrate bei der interkristallinen Korrosion eine sehr wichtige Rolle.

In ähnlicher Richtung liegen Untersuchungen von L. Graf über die Ursachen der Spannungskorrosion bei Mischkristall-Legierungen. Die Korrosion beginnt an den elektrochemisch unedelsten Kristallflächen des Mischkristalles und hängt von der Konzentration der Mischkristalle ab. Bei binären Legierungen besitzt die Korrosionsgeschwindigkeit bei 50 At-% ein Maximum. Die Korngrenzen besitzen erhöhte Aktivität (Mischkristalleffekt) die sich besonders bei plastischer Verformung zeigt. [VB 897]

Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.

am 13. Dezember 1956

W. Hieber, München: Neuere Anschauungen über die Reaktionsweisen der Metallcarbonyle.

Bei den Carbonylen der 3 d-Metalle lassen sich hauptsächlich zwei Reaktionstypen feststellen: die echte Substitution (1) und die Basenreaktion, die zweckmäßig in die Reaktion von Metallcarbonylen mit Hydroxyl-Ionen (2a) und die mit ungeladenen N- und O-Basen ($\text{B}=\text{NH}_3$, Amine, Alkohole usw.) (2b) unterteilt wird. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionsweisen ist die Notwendigkeit zum Ausgleich der hohen negativen Aufladung des Zentralatoms, die durch den Eintritt des nucleophilen Reaktionspartners zustande kommt. Bei Liganden, die zur Ausbildung einer Doppelbindungsstruktur befähigt sind, erfolgt Substitution, wobei Bautyp und im wesentlichen der Bindungszustand des zentralen Metallatoms erhalten bleibt. Andernfalls wird der Ausgleich der negativen Ladung durch einen Redoxvorgang bewirkt, bei dem ein Carbonyl-metallat-Anion entsteht. Der elektronenliefernde Vorgang besteht hierbei entweder in einer Oxydation des freierwerdenden CO zur Carbonat-Stufe, oder in einer zur Bildung von (meist) hexakoordiniertem Metall(II)-Kation führenden Valenzdisproportionierung. CO-haltige Kationen treten nicht auf¹⁾.

Die Umsetzungen des Kobalteinbunds mit N- oder O-Basen führen so stets zu Tetra carbonylkobaltaten gemäß $3 \text{Co}^0 \rightarrow 2 \text{Co}^- + \text{Co}^{2+}$, d.h. $3 \text{Co}_2(\text{CO})_8 + 12 \text{B} \rightarrow 2[\text{Co}(\text{II})\text{B}_6][\text{Co}(-\text{I})(\text{CO})_4]_2 + 8 \text{CO}$. Bei entsprechenden Reaktionen der Eisencarbonyle

¹⁾ Das von H. W. Sternberg, R. A. Friedel, S. L. Shufler u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955] postulierte Kation $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ existiert nicht. Vgl. a. W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 287, 214, 219 [1956].

können vier verschiedene Carbonylferrat-Anionen entstehen, gemäß $n \text{ Fe}^0 \rightarrow [\text{Fe}_{n-1}]^{2-} + \text{Fe}^{2+}$, z. B. $12 \text{ Fe}(\text{CO})_5$ oder $4 \text{ Fe}_3(\text{CO})_{12} + 18 \text{ B} \rightarrow 3 [\text{FeB}_6] [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}] + 27$ oder 15 CO (Bruttagl.). Tabelle 1 enthält die hierbei beobachteten ein- und mehrkernigen Carbonyl-ferrat-Anionen, die mit den ihnen zugrunde liegenden Carbonylwasserstoffen und den in derselben Reihe aufgeführten reinen Carbonylen isoelektronisch sind.

Carbonyle	Carbonylhydride	Carbonylferrate
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2, \text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9, \text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{H}_3$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_8]^{2-}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$
$\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}, \text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$	$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$
unbekannt		

Tabelle 1

Die mehrkernigen Carbonyl-ferrate sind im einzelnen durch Fällungsreaktionen mit komplexen Kationen, sowie durch das magnetochemische und spektroskopische (IR) Verhalten solcher ionogen gebauter Verbindungen sichergestellt worden. Insbesondere ist es möglich, die mehrkernigen Eisencarbonylwasserstoffe nachzuweisen und durch ihr reaktives Verhalten, die Abstufung ihrer Acidität u. a. zu charakterisieren. (Nach Versuchen von G. Brendel, R. Werner, J. G. Floß, O. Vohler, N. Kahnen, G. Wagner u. a.).

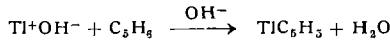
[VB 871]

GDCh-Ortsverband Krefeld

am 1. Dezember 1956

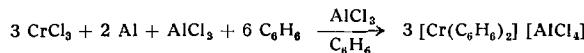
E. O. FISCHER, München: Aromatenkomplexe von Metallen.

Im Zusammenhang mit dem Bindungsproblem Ring-Metall wurde das farblose, sublimierbare, diamagnetische TiC_5H_5 eingehender untersucht. Es läßt sich nach



in einer einfachen Fällungsreaktion im Aquosystem erhalten¹⁾. Die überraschende Säurefunktion des Kohlenwasserstoffs erscheint erklärlich, wenn man annimmt, daß in der Verbindung die 3 freien 6p-orbitale des zentrisch gelagerten $\text{Ti}(\text{I})$ paarweise durch die Gesamtheit der 6 Ring- π -Elektronen des Anions aufgefüllt werden. $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_6)_2]^+$ geht die Reaktion nicht ein. Im Ammoniensystem dargestelltes RbC_5H_5 und CsC_5H_5 stellen farblose, dem KC_5H_5 in ihren Eigenschaften entsprechende Salze dar.

Für die Darstellung der Komplexe ungeladene Aromaten wie z. B. Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylo, Mesitylen, Pseudocumol, Tetralin, Diphenyl konnte im Falle des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ durch Isolierung des Endprodukts ein Ablauf der ersten Reaktionsstufe nach



sichergestellt werden. Die entsprechende Komplexbildung mit Hexamethylbenzol beweist, daß intermediär keine Substitution von Ringwasserstoff erforderlich ist, so daß ein neuer Reaktionsweg mit unmittelbar zentrischer Aromatenauflagerung auf das Metall vorliegen dürfte.

Für das aus dem komplexen Kation z. B. nach:

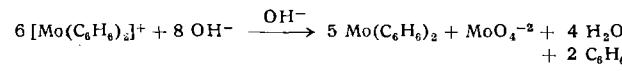
$2 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 + 2 \text{ SO}_3^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$

zugängliche ungeladene $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ wurden im Zusammenhang mit IR-Spektren Veränderungen der Benzol-Ringe diskutiert. Fixierte Kekulé-Strukturen derselben, etwas gewellte Ringe mit alternierend von 3 C-Atomen ausgehenden koordinativen Kovalenzen oder aber noch eben mit drei ebensolchen, die dann zum Vorliegen zweier etwas verschiedener Winkel in beiden Kohlenstoff-Ringen führen sollten (E. Ruch), erscheinen möglich. Die normale Reaktionsfähigkeit des Benzols liegt im Komplex nicht mehr vor.

Für das nach



erhältliche $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ -Kation fand sich in einer gemäß



in stark alkalischer Medium ablaufenden Disproportionierung ein verbesserter präparativer Weg zur Darstellung der ungeladenen Verbindung. Auf ganz ähnliche Weise ist auch sehr labiles, gelb-grünliches $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ zugänglich.

Rotbraunes, sublimierbares, paramagnetisches $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ konnte inzwischen ebenfalls erhalten werden.

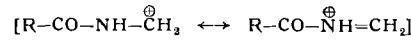
[VB 880]

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart am 13. Dezember 1956

H. HELLMANN, Tübingen: Acylaminomethylierungen.

Vortr. erläuterte Anwendungsbereich und Kondensationsmechanismus der Acylaminomethylierungen, d. h. Ersatz eines H-Atoms durch die Gruppierung $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Als acylaminomethylierende Agentien kommen die „Methyloxamide“, N -Halogen-methyl-carbonamide, N -Dialkylaminomethyl-carbonamide sowie quartäre Salze der zuletzt genannten in Betracht. Acylaminomethylierungen mit Methyloxamiden $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$ verlaufen nach dem Tscherniac-Verfahren¹⁾ in stark saurem Medium vorzugsweise an aromatischen Verbindungen und sind den übrigen elektrophilen Substitutionsreaktionen der aromatischen Reihe an die Seite zu stellen. Die aus den Methyloxamiden durch Einwirkung von PCl_5 darstellbaren Chlormethyl-carbonamide $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{Cl}^2$) können einerseits für Acylaminomethylierungen von Aromaten nach Friedel-Crafts³⁾, andererseits für die Einführung der Acylaminomethyl-Gruppe in H -acide aliphatische Verbindungen durch Umsetzung mit deren Natrium-Verbindungen⁴⁾ verwendet werden. Auch die quartären Ammoniumsalze von Dialkylaminomethyl-carbonamiden wie z. B. das Jodmethyllat des Dimethylaminomethyl-phthalimids sind mit den Natrium-Verbindungen H -acider Stoffe kondensierbar⁵⁾. Bei diesen drei Kondensationsarten spielt die Mesomeriestabilisierung des Acylaminomethylcarbenium-Restes



eine wesentliche Rolle. Die präparativ besonders günstige Acylaminomethylierung H -acider Verbindungen durch Kondensation mit Dialkylaminomethyl-Derivaten prim. Säureamiden⁶⁾ vom Typ des Diäthylaminomethyl-benzamids $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ verläuft unter der Wirkung basischer Kondensationsmittel vermutlich nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, wie er für tert. Mannich-Basen charakteristisch ist⁷⁾. Die praktische Bedeutung der Acylaminomethylierung liegt in der Darstellbarkeit prim. Amine durch Abspaltung des Acyl-Restes aus den Kondensationsprodukten; denn hierdurch werden prim. Amine zugänglich, welche durch Mannich-Reaktion mit NH_3 als Amin-Komponente nicht darstellbar sind, weil fast immer alle drei H-Atome des Ammoniaks unter Bildung tert. Amine in Reaktion treten.

[VB 881]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 4. Dezember 1956

F. KORTE, Bonn: Neuere Ergebnisse über pflanzliche Bitterstoffe.

Als „pflanzliche Bitterstoffe“ bezeichnet man Substanzen, die sich durch einen intensiv bitteren Geschmack auszeichnen und nicht in bereits bekannte Stoffklassen eingereiht werden können. Sie sind N-frei und chemisch sehr verschiedenartig. Nicht alle Bitterstoffe stellen Glykoside dar. So ist z. B. das auch von anderer Seite^{8, 9)} bearbeitete Absinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (aus *Artemisia absinthium*, Wermut) kein Glykosid und dem Pro-chamazulenogen ähnlich. Neben dem Absinthin erhält man bei der Aufarbeitung von Wermut noch das stabileres Anabsinthin $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$, welches aber in der Frischpflanze nicht vorkommt. Die papierchromatographische Unterscheidung beider Substanzen ist schwierig, läßt sich jedoch durch zweiwöchiges Stehenlassen der gelösten Verbindungen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erreichen. Das Absinthin hat dann mit Wasser als mobile Phase den R_f -Wert 0,8, das Anabsinthin 0,0. Die kristalline Darstellung des Absinthins aus der Frischpflanze gelingt, wenn diese zur Blütezeit geerntet wird. Das Anabsinthin ($\text{Fp} 265^\circ\text{C}$) zeigt unterschiedliche Schmelzpunkte, wenn es aus den verschiedenen Lösungsmitteln nach einiger Zeit des Aufbewahrens bei Zimmertemperatur kristallisiert wird. So sind aus Äthanol-Lösung Kristalle vom $\text{Fp} 199^\circ\text{C}$ und aus Methanol Kristalle vom $\text{Fp} 205^\circ\text{C}$ erhalten worden. Das Absinthin hingegen verändert sich beim Stehen in Lösungsmitteln und kann nicht mehr kristallin zurückgehalten werden. Absinthin und Anabsinthin lassen sich als Grenzkonzentration in der Verdünnung 1:1000000 durch den Geschmack nachweisen. Auf Grund des Bitterwertes

¹⁾ DRP. 134979, Frdl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 6, 143 [1902].

²⁾ E. Cherbuliez u. E. Feer, Helv. chim. Acta 5, 678 [1922].

³⁾ E. Cherbuliez u. G. Sulzer, ebenda 8, 567 [1925].

⁴⁾ H. Böhme, diese Ztschr. 69, 185 [1957].

⁵⁾ H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingens, Chem. Ber. 87, 1690 [1956].

⁶⁾ H. Hellmann u. G. Haas, unveröffentl.

⁷⁾ H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

⁸⁾ V. Herout, L. Novotny u. F. Sorm, Chem. Listy 50, 591 [1956].

⁹⁾ G. Schenck u. N. E. Schuster, Arch. Pharmaz., Ber. dtsc. pharm. Ges. 289, 1 [1956].

¹⁾ H. Meister, DBP.-Anmeld. Z 3647 IVb/120.