

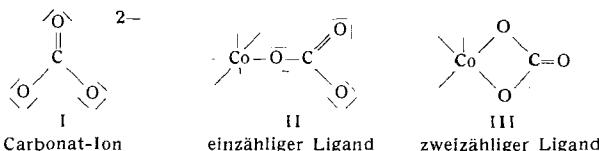
GDCh-Ortsverband Harz

Aus Anlaß des 60. Geburtstages des Direktors des chemischen Institutes der Bergakademie Clausthal, Prof. Dr. M. Linhard, veranstaltete der GDCh-Ortsverband Harz am 22. Februar 1957 eine Festzession. Es wurden folgende Vorträge gehalten:

J. GOUBEAU, Stuttgart: *Molekülspektroskopische Untersuchung von Komplexen.*

An Hand von IR- und Ramanspektren verschiedener Komplexe wurden 1.) die Art der Bindung Metall-Ligand und 2.) Änderungen des Liganden bei der Anlagerung behandelt. Die Schwingungsspektren des Oktaeders im CsBr-Bereich sind sehr einfach, auch bei unsymmetrischem Bau. Dies läßt sich mit der großen Ähnlichkeit von Metall-Stickstoff- und Metall-Sauerstoff-Bindungen erklären. Die Kraftkonstanten sind bei Durchdringungskomplexen von der Größenordnung einer Einfachbindnung.

Die Änderungen an Liganden wurden u. a. an Carbonat-Komplexen studiert, wobei die erwarteten Änderungen der drei Konfigurationen (I-III)



— Aufspaltungen und Erhöhung der Kraftkonstanten infolge fehlender Mesomeriemöglichkeiten mit den C—O-Einfachbindungen — klar beobachtet werden konnten. Aus den Spektren von Komplexen mit Äthyldiamin und 1,3,5-Triamino-pentan konnten Rückschlüsse auf Rotationsisomeren gezogen werden.

HERBERT MAYER und S. METHFESSEL, Clausthal: *Hochempfindliche Waagen für Hochvakuum* (vorgetr. von H. Mayer).

Es werden zwei neue Typen von hochempfindlichen Mikrowaagen beschrieben (Empfindlichkeit bis 10^{-3} g), die so klein dimensioniert sind, daß sie leicht in Höchstvakuumapparaturen eingebaut werden können. Die kleine Dimensionierung und eine hohe mechanische Unempfindlichkeit machen den Einbau relativ einfach. Da die Waagen ausschließlich aus Quarz hergestellt sind, können sie auch bei hohen Temperaturen mit den Hochvakuumzellen, in die sie eingebaut sind, entgast werden.

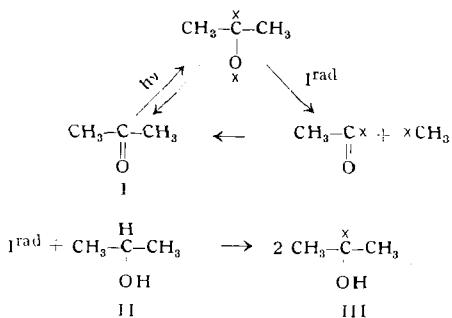
O. GLEMSEY und H. HAESELER, Göttingen: *Über die Fluorierung von Stickstoff-Verbindungen* (vorgetr. von O. Glemser).

In den Verbindungen BN, PNC_2 , CNCl , S_4N_4 wurde der Einfluß des an Stickstoff gebundenen Partners auf die Fluorierung studiert. Ist der Elektronegativitätsunterschied zwischen Stickstoff und dem anderen Partner etwa 1,0 wie bei BN und PNC_2 , dann geht Fluor stets an dem elektropositiveren Partner, d. h. N—F-Bindungen treten nicht auf. Elektronegativitätsunterschiede von 0,5 wie bei CNCl oder S_4N_4 lassen sowohl N—F- wie S—F-Bindungen erwarten. Bei der Fluorierung von S_4N_4 sind mehrere Produkte mit N—F-Bindung wie SNF , SN_2F_2 , F_2SNF und $\text{S}_2\text{N}_2\text{F}_4$ zu gewinnen. Die N—F-Bindung ist in den Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen aber instabiler als die S—F-Bindung, so daß bei thermischer Beanspruchung oder unter Druck, das Fluor vom Stickstoff zum Schwefel wandert. Die thermisch stabilste Verbindung der Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen ist NSF mit einer S—F-Bindung. Es ist das Isomere zu SNF und isoelektronisch mit SO_2 , da beide die gleiche Zahl von Elektronen haben. Ist der an Stickstoff gebundene Partner negativer z. B. im NO, dann geht bei der Fluorierung das Fluor an den elektropositiveren Partner, den Stickstoff, und man erhält FNO .

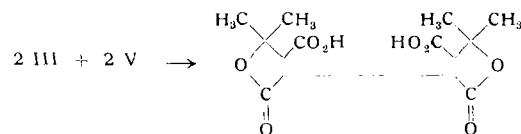
G. O. SCHENCK, Göttingen: *Diffusions-kontrollierte Prozesse in der Strahlenchemie.*

Abgehandelt werden neue Beispiele (a) der Photochemie einfacher Ketone, (b) der durch phototoxische Farbstoffe und cancerogene Kohlenwasserstoffe sensibilisierten O_2 -Übertragungen sowie (c) der durch UV- und Röntgenstrahlen oder Elektronen von 100 KeV bzw. 15 MeV bewirkten Phototropie-Erscheinungen und Radikalbildungsprozesse, die in Kunststoffen gelösten Ein- und Mehrkomponentensystemen studiert werden. In allen Fällen wird der beobachtete Ablauf der Reaktionen durch spezifische Einflüsse der Viscosität bzw. verschiedener Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt, da monomolekulare Prozesse mit diffusionsbedingten bimolekularen Reaktionen konkurrieren.

Die bei Zimmertemperatur niedrige Quantenausbeute der über Methyl- und Acetyl-Radikale ablaufenden Photolyse des Acetons I wurde bisher im Sinne von *Franck-Rabinowitch* als bevorzugte Rekombination der primär entstandenen Radikale gedeutet. Befinden sich diese im Käfig umgeben von Isopropanol, so sollten sie auf dieses dehydrierend einwirken, was jedoch nicht geschieht. Vielmehr dehydriert das photochemisch angeregte Aceton als phototrop-isomeres Diradikal I^{rad} eine Molekel Isopropanol II und es entstehen zwei Semipinakon-Radikale III. Diese können sich sehr rasch zu Pinakon vereinigen, lassen sich jedoch auch mit verschiedenen Reagentien abfangen. Mit dem Angriff von I^{rad} auf geeignete H-Donatoren sowie mit der Spaltung von I^{rad} in Methyl- und Acetyl-Radikale konkurriert die bei Zimmertemperatur bevorzugte strahlunglose Rückumwandlung von I^{rad} in I, was die niedrige Quantenausbeute der Aceton-Photolyse hier plausibel macht.



Semipinakon-Radikale der Art III reagieren rasch mit SO_2 , das zu Schwefel reduziert wird, mit NO zu Hydroxylamin- und Nitroso-Verbindungen, mit O_2 zu Peroxyden, mit Isopren usw. zu Polymerisaten. Sie lassen sich auch mit Malein- oder Fumarsäure (V), Crotonsäure usw. abfangen. Bestrahlt man ein Gemisch von Aceton und Isopropanol in Gegenwart von Fumarsäure, so erhält man nach Versuchen mit H. Grossmann bis zu 60% d.Th. der bisher unbekannten bis-Terebinylsäure IV (Fp 298 °C, Dimethylester Fp 231 °C) sowie bis 30% d.Th. Terebinsäure.



H. SPECKER, Dortmund: *Zum Mechanismus der Papierchromatographie anorganischer Ionen.*

Die Papierchromatographie läßt sich als kontinuierliche Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase auffassen. Dabei hat das Papier die Rolle eines mehr oder minder inerten Trägers. Auf Grund dieser Vorstellungen haben Cremer und Müller¹⁾ aus kinetischen Betrachtungen als Beziehung zwischen R_f -Wert und Verteilungskoeffizient α aufgestellt:

$$\frac{1}{R_f} = 1 + \frac{1}{K\alpha}$$

wobei K das Querschnittsverhältnis der beiden Phasen ausdrückt. Diese Beziehung hat sich bei homologen organischen Verbindungen als gültig erwiesen. Im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran-Wasser-Salzsäure²⁾ wurde bei der Papierchromatographie anorganischer Ionen versucht, den Transportmechanismus dieser Ionen aus der Laufmittelzusammensetzung zu deuten und nach der obigen Beziehung zu beschreiben. Es wurden drei Transportmechanismen festgestellt: der Transport als Aquoion, als Chlorid bzw. Chloro-Komplex und der durch Chlorid gebremste Transport. Für jede Transportart lassen sich aus komplexchemischen und Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen Formeln angeben, die die experimentell gefundenen R_f -Werte in guter Näherung wiedergeben. Weiterhin können nach diesen Vorstellungen aus den R_f -Werten die Verteilungskoeffizienten größtenteils bestimmt werden; sie geben wertvolle Hinweise für Extraktionsverfahren im Makromäßigstab. So wurden auf diesem Wege eine neue Zink-Cadmium- und eine Indium-Gallium-Trennung gefunden.

[VB 898]

¹⁾ E. Cremer u. R. Müller, Mikrochemie 36/37, 553 [1951].

²⁾ Dissertation H. Hartkamp, Universität Münster 1957.