

Treffen der französischen und deutschen Chemiker der Universitäten Lyon und Tübingen in Lyon

vom 25. bis 26. April 1957

Aus den Vorträgen:

W. HÜCKEL, Tübingen: *Umlagerung von Alkoholaten in der Menthol-Reihe.*

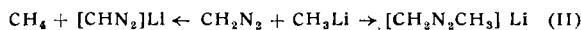
Die gegenseitige Umlagerung der vier isomeren Menthole als Alkoholate wurde nicht bis zum endgültigen Gleichgewicht geführt, um die primären Umlagerungsprodukte zu fassen. Als Analysenmethode wird neben der optischen Drehung die Chromatographie benutzt. Hierbei zeigt sich eine bemerkenswerte Beziehung zur Reaktionsfähigkeit der Isomeren: Je langsamer die Veresterung, um so rascher die Elution. Beim Erhitzen der Alkoholate im kochenden Dekalin während 76 h lagert sich Neomenthol weitgehend in Menthol um, Menthol bleibt fast unverändert, nur Spuren von Isomenthol entstehen. Neoisomenthol liefert alle vier Isomeren. Isomenthol gibt teilweise Menthol und Neomenthol.

Man bleibt in der Reihe des *trans*-Menthans; von der Reihe des *cis*-Menthans gelangt man teilweise in die *trans*-Reihe, was sich durch intermediäre Bildung eines durch Dehydrierung entstehenden Enolats mit der Doppelbindung zwischen C-1 und C-4 erklären läßt; es bleibt jedoch noch unklar, weshalb diese in der *trans*-Reihe ausbleibt.

Eine Parallele besteht zu dem Verhalten von *trans*- und *cis*-Menthon bei der Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid bei gewöhnlicher Temperatur. Menthon bildet 63 % Menthol, 37 % Neomenthol, Isomenthon gibt ein Gemisch aller vier Menthole, unter denen hier das Neoisomenthol überwiegt. Bei -60°C bleibt der Übergang in die *trans*-Reihe aus: 80 % Neoisomenthol, 20 % Isomenthol. Beim Menthon kehrt sich nur das Mengenverhältnis um: 64 % Neomenthol, 36 % Menthol.

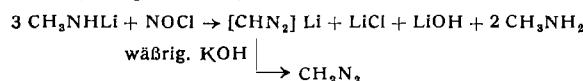
EUGEN MÜLLER und **W. RÜNDEL**, Tübingen: *Neues aus der Chemie des Diazomethans* (vorgetr. von Eugen Müller).

Bei der Darstellung von Diazomethylolithium (I) aus Diazomethan und Methyl-lithium¹⁾) entsteht in einer Nebenreaktion, die jetzt geklärt werden konnte, durch nucleophile Addition des Methylanions die Lithium-Verbindung des Formaldehyd-methylhydrazons (II):

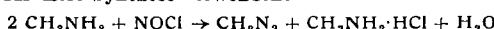


Diese Addition steht in Analogie zur Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf aliphatische Diazoverbindungen. Dieselben Reaktionsprodukte erhält man bei der Einwirkung von Methylolithium auf Distickstoffmonoxyd, dabei entsteht II als Nebenprodukt in ca. 6–12 proz. Ausbeute, während sich über I Diazomethan oder auch Isodiazomethan in 70 proz. Ausbeute (bezogen auf Methylolithium) gewinnen läßt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Die Bildung von II stimmt mit den von anderer Seite bearbeiteten Umsetzungen der höheren Lithiumalkyle mit Distickstoffmonoxyd²⁾ überein. Dagegen ist die glatte Bildung von Diazomethan bzw. Diazomethylolithium sehr überraschend.

Außer mit Distickstoffmonoxyd läßt sich Diazomethan auch mit anderen technisch leicht zugänglichen Nitroso-Verbindungen herstellen. So erhält man bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid (III) auf Alkali-methylamide ebenfalls I und daraus Diazomethan (45–50 %, bezogen auf III):



Unter bestimmten Bedingungen läßt sich auch das freie Amin selbst für diese Synthese verwenden:



Dies stellt die z. Zt. einfachste Diazomethan-Herstellung dar. Ein besonderes Ergebnis brachte die Beobachtung, daß bei der letztgennannten Umsetzung in Anwesenheit von Borfluorid wohl III verbraucht wird, statt Diazomethan bzw. Polymethylen jedoch nur Dimethylamin zu isolieren war. Damit wurde eine einfache und schonende Methode der N-Methylierung von Ammoniak, primären und sekundären Aminen durch Einwirkung von Diazomethan auf die entsprechenden Borfluorid-Aminkomplexe bzw. Aminkomplexe anderer geeigneter Bor-Verbindungen gefunden.

¹⁾ E. Müller u. D. Ludsteck, *Chem. Ber.* 87, 1887 [1954].

²⁾ R. Meier, *Chem. Ber.* 86, 1483 [1953]; diese *Ztschr.* 66, 341 [1954]; 69, 137 [1957]; Meier u. K. Rapold, ebenda 65, 560 [1953]; F. M. Beringer u. Mitarbb., *J. Amer. chem. Soc.* 75, 3984 [1953].

Y. TRAMBOUZE und **R. COURTIAL**, Lyon: *Über die thermische Zersetzung des Hydrargillits* (vorgetr. von Y. Trambouze).

Durch kombinierte Anwendung der Thermogravimetrie, der Röntgenstrukturanalyse, der Differentialthermoanalyse, der IR-Spektrographie und der Kalorimetrie wurde der Vorgang der Dehydratation des Hydrargillits genauer untersucht.

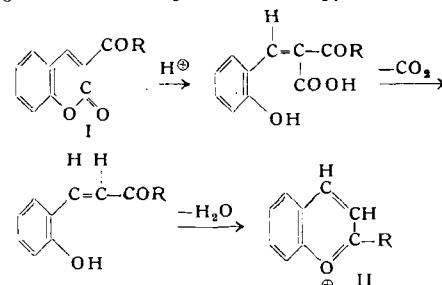
Es scheint, daß sich in einer ersten Stufe eine intermediaire amorphe Phase bildet, die teilweise hydratisiert ist. Diese schließt speziell den Boehmit ein und ferner eine weitere amorphe stabile Phase. Der gebildete Boehmit ist mehr oder weniger kristallin, je nach der Größe der Hydrargillit-Kristallite. Dieses Phänomen wird der OH-Ionen-Austauschfähigkeit zwischen Dampfphase und fester Phase zugeschrieben, einem Austausch, der im Falle großer Kristalle begünstigt könnte, daß durch eine Art Katalyse die Bildung einer porösen Phase infolge des Verschwindens von Wasser hervorgerufen wird.

S. TEICHNER, Lyon: *Einige kinetische Aspekte der Dissoziation von mineralischen Hydroxyden.*

Gewisse mineralische Hydroxyde wie z. B. Nickelhydroxyd und Aluminiumhydroxyd (Hydrargillit) in Pulverform können im Vakuum nach zwei Mechanismen dissoziieren. Wird das Pulver in einem weiten Gefäß ausgebreitet, so schreitet die Dissoziation durch die ganze Probe fort; wird es dagegen hoch geschichtet, so dissoziert es entlang einer Grenzfläche, die von oben nach unten wandert. Die scheinbare Kinetik ändert sich mit der geometrischen Form des Gefäßes. Die wahre Kinetik ist von der Ordnung 2/3, die charakteristisch ist für eine topochemische Reaktion.

CH. MENTZER, **J. CHOPIN** und **M. MERCIER**, Lyon: *Über eine neue Synthese von Benzo-pyrilium-Verbindungen* (vorgetr. von C. Mentzer).

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Cumarine der Formel I öffnet sich der Lacton-Ring, und es entsteht eine Phenol-Carbonsäure. Durch Decarboxylierung und anschließende Wasserabspaltung entsteht ein tiefgefärbtes Benzopyriumsalz (II).



Behandelt man das 3-Benzoyl-cumarin mit Überchlorsäure, so erhält man ein Flavinium-Perchlorat, das sich mit dem nach der klassischen Methode hergestellten identisch erweist.

J. DREUX, Lyon: *Über einige Anwendungen der Carroll-Reaktion.*

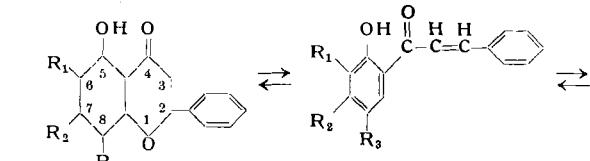
Vom Vortr. wurde die Reaktion von Carroll auf Ester der cyclischen β -Ketosäuren erweitert. Beim Cyclopentanon-carbonsäure-äthylester und beim Cyclohexanon-carbonsäure-äthylester wurde gleicherweise der Einfluß des Katalysators und der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute dieser Reaktion untersucht. Neuerdings wurden komplexe Ester verwendet, die in α -Stellung zur Carboxyl-Gruppe bewegliche Wasserstoff-Atome besitzen. In Gegenwart von Aluminiumisopropylat entstehen daraus über die α -Ketole durch Alkoholyse und Wasserabspaltung substituierte γ -Olide.

G. KORTÜM, Tübingen: *Über Thermochromie, Piezochromie, Photochromie und Photomagnetismus^{a)}.*

J. CHOPIN, **G. GRENIER** und **Mme. M. CHADENSON**, Lyon: *Umlagerungen in der Reihe der 5-Hydroxy-flavanone* (vorgetr. von J. Chopin).

Die Flavanone mit freier OH-Gruppe in 5-Stellung, können eine Umlagerung derart eingehen, daß zuerst der Ring geöffnet und erneut über die Hydroxyl-Gruppe in 5-Stellung geschlossen wird:

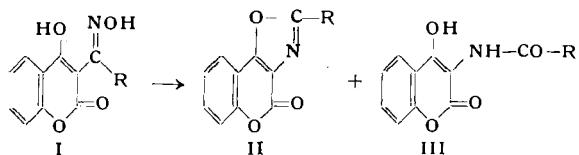
^{a)} Der Vortrag erscheint demnächst als Aufsatz in dieser Zeitschrift.



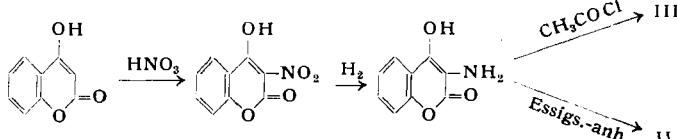
Diese Umlagerungen verlaufen unter dem Einfluß von Alkali, HBr oder HJ in der Hitze mehr oder weniger vollständig. In der Reihe der 5.7.8-Trihydroxy-flavanone ($R_1 = H$) verläuft die Umlagerung zu 5.6.7-Derivaten für $R_2 = R_3 = OH$: vollständig; $R_2 = OH$; $R_3 = OCH_3$: teilweise; $R_2 = OCH_3$; $R_3 = OH$: keine Umlagerung; $R_2 = R_3 = OCH_3$: vollständig. In der Reihe der 5.7-Dihydroxy-8-methyl-flavanone ($R_1 = H$) verläuft die Reaktion zu in 6-Stellung methylierten Derivaten für $R_2 = OH$; $R_3 = CH_3$: teilweise; $R_2 = OCH_3$; $R_3 = CH_3$: vollständig. Bei 5.8-Dihydroxy-flavanonen ($R_1 = R_2 = H$) entstehen 5.6-Derivate, bei $R_3 = OH$ oder OCH_3 vollständig. Mit einer Ausnahme ist, wie bei den entsprechenden Flavanonen, die Stabilität der 5.6- oder 5.6.7-Derivaten gleich oder wenig größer derjenigen der 5.8- oder 5.7.8-Derivate.

D. MOLHO und Mme. L. MOLHO-LACROIX, Lyon: Beckmannsche Umlagerung in der Reihe der 3-Acy1-4-hydroxy- α -pyrone (vorgetr. von D. Molho).

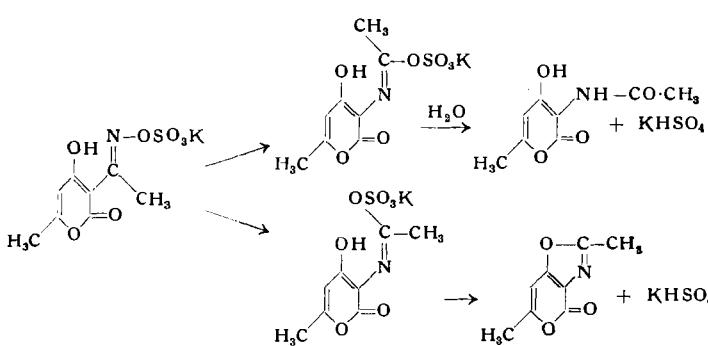
Die vier möglichen tautomeren Formen der 3-Acy1-4-hydroxy-cumarine sind Anlaß für die Bildung vieler verschiedener Oxime. Die reinen Monoxime der anti-Konfiguration erhält man in guter Ausbeute mit Hydroxyl-amin-chlorhydrat in Gegenwart von Pyridin in der Kälte. Die Beckmannsche Umlagerung gelingt sowohl mit PCl_5 als auch durch Erhitzen in Gegenwart von $KHSO_4$:



II und III werden auch, wie folgt, erhalten:



Die neue Methode – Erhitzen in Gegenwart von $KHSO_4$ – läßt sich durch folgenden Mechanismus erklären:



In gewissen Fällen konnten die Oxime mit syn-Konfiguration isoliert werden. Durch Erhitzen lassen sie sich in die anti-Form umlagern. Dagegen sind die Oxime mit anti-Struktur sehr stabil und lassen sich auch nicht durch UV-Bestrahlung in syn-Oxime umlagern. Schließlich gelang die Beckmannsche Umlagerung sogar durch Erhitzen mit destilliertem Wasser, wobei wahrscheinlich die Enol-Struktur des Oxims selbst die Rolle des sauren Katalysators spielt sowie mit Natriumacetat in heißem Alkohol.

R. A. PARIS und G. THOMAS, Lyon: Über die Dehydrierung von Metallpicolaten (vorgetr. von R. A. Paris).

Die Chelate der Picolinsäure wurden sorgfältig gefällt, umkristallisiert und im Luftstrom getrocknet und anschließend einer thermogravimetrisch auf der Thermowaage nach Chevenard analysiert. Dabei ergab sich folgendes:

1. Die thermischen Stabilitäten der wasserfreien Picolinsäurechelate sind von der gleichen Größenordnung wie die der entsprechenden Oxin-Verbindungen. Die Stabilität ist für zweifach positiv geladene Metallkationen sehr ähnlich.

2. Aus Zahl und der Bindungsfestigkeit der Wassermoleküle und der Struktur der Chelate wird eine interessante Theorie aufgestellt: Die zweifach positiven Kationen mit der Koordinationszahl 4 kristallisieren wasserfrei (Ag^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+}) oder mit schwach gebundenen Wassermolekülen, die sich bereits unterhalb $100^{\circ}C$ abspalten lassen (Cu^{2+} , Zn^{2+}). Den anderen, wie z. B. Mn^{2+} und Mg^{2+} , die mit zwei festgebundenen Wassermolekülen kristallisieren, kann man die Koordinationszahl 6 zuordnen. Die gleiche oktaedrische Struktur kann man für die Picolate von Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} erwarten. In diesen Komplexen müssen dann vier Moleküle Wasser vorhanden sein, von denen nur zwei fest, und zwar wahrscheinlich über das Kation, gebunden sind. Was die dreifach positiven Kationen Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} und Co^{3+} anbetrifft, so besitzen ihre Chelate mit einer schwach gebundenen Wassermolekel wahrscheinlich oktaedrische Struktur.

Eine interessante Parallele ergibt sich zu den hydratisierten Oxinchelaten.

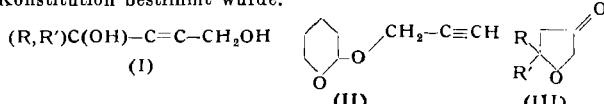
J. COLOGNE, Lyon: Anwendung der α -Acetylenalkohole zu Synthesen.

Folgende Anwendungsgebiete der Acetylen-alkohole wurden bearbeitet⁴⁾.

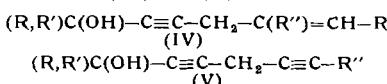
1. Propargyl-alkohol kondensiert mit Ketonen zu γ -Acetylen-glykolen (I). Die Kondensation findet in Gegenwart von Kaliumhydroxyd zu 84% statt und führt zu Ausbeuten von 50–60 % d.Th. Lithiumhydroxyd hat keine kondensierende Eigenschaft und Natriumhydroxyd ergibt nur mittelmäßige Ausbeuten. Versuche mit Rubidium- und Cäsiumhydroxyd wären interessant.

Die Alkohol-Gruppe des Propargylalkohols stört die Kondensationsreaktion nicht, denn wenn man sie durch 2-Propin-oxytetrahydrofuran (II) ersetzt, erhält man gleiche Ausbeuten.

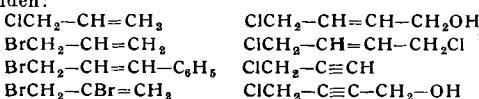
Durch Hydratisierung von (I) mit wässrigen Lösungen von Mercurisulfat erhält man 4-Ketotetrahydrofurane (III), deren Konstitution bestimmt wurde.



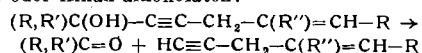
2. Weiter kann man die Kupfer(I)-Derivate der echten α -Acetylenalkohole auf Halogenide des Allyl- und des Propargyl-Typs einwirken lassen, wobei α -Acetylen- δ -äthylenalkohole sowie α,δ -Diacetylenalkohole (IV) und (V) erhalten werden:



Diese Reaktion gelingt in wässrigem Medium mit folgenden Halogeniden:



Von besonderem Interesse ist die Spaltung der neuen Verbindungen zu Ketonen und Alkeninen durch Erhitzen in Gegenwart von Alkali oder Alkali-alkoholaten:



K. BRODERSEN, Tübingen: Zur Konstitution der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen.

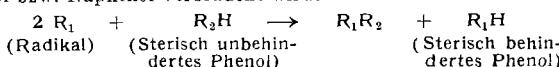
Die Konstitution von Quecksilber(II)-Ammoniak-Verbindungen, z. B. schmelzbaren Präzipitat, $Hg(NH_3)_2X_2$, unschmelzbaren Präzipitat, $HgNH_4X$, Quecksilber(II)-imido-Verbindungen, $Hg_2(NH)_2X$, Millonscher Base und deren Salzen, $(Hg_2N)_2X$ ($X = Cl$, Br bzw. OH u. a.), konnte röntgenographisch und IR-spektroskopisch weitgehend aufgeklärt werden. Diese Verbindungen enthalten vierbindige Stickstoff-Atome, die kovalent mit den zweibindigen Quecksilber-Atomen verknüpft sind. Das Halogen ist ionogen gebunden. Entsprechend den $Hg-C$ -Verbindungen liegen lineare Bindungen an den Hg -Atomen vor; daher treten polymere Strukturen (z. B. ist Diphenylenquecksilber nach Wittig tetramer) auf; es sind $(-Hg-\overset{\oplus}{NH}_2)_\infty$ -Ketten im Gitter der unschmelzbaren Präzipitate, eine $(Hg_2(NH)_2)_\infty$ -Blattstruktur bei den Quecksilber(II)-imidoverbindungen und eine $(Hg_2N)_\infty$ -

⁴⁾ S. a. J. Colonge u. R. Falicot, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 242, 1484 [1956]; J. Colonge, R. Falicot u. R. Gaumont, Bull. Soc. chim. France, im Druck.

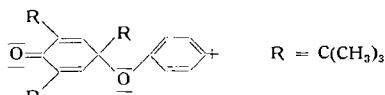
Raumnetzstruktur bei der *Millonschen* Base und deren Salzen vorhanden. Von gleicher Konstitution sind Verbindungen aus Quecksilber(II)-salzen und anderen Aminen wie Hydrazin, Piperidin, Athylenediamin u. a. Die Stabilität der Hg-N-Bindung in diesen Hg-N-Verbindungen steigt mit wachsender Basenstärke des Amins. Merkurierte Amide enthalten infolge ihrer N-H-Acidität im Unterschied zu merkurierten Aminen dreibindige Stickstoffatome, z. B. Quecksilber(II)-acetamid, -phthalimid, -succinimid, HgNSO_3K , $\text{Hg}(\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2)_2$ u. a. Aus diesen Konstitutionsbestimmungen läßt sich ein einfaches Strukturprinzip ableiten.

EUGEN MÜLLER und **K. LEY**, Tübingen: *Über stabile Sauerstoff-Radikale und deren Reaktion mit Phenolen und Thienophenolen* (vorgetr. von K. Ley).

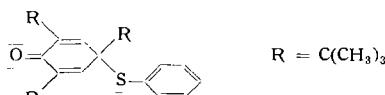
Alle bisher dargestellten Sauerstoff-Radikale reagieren mit Phenolen und Naphthalenen unter Entfärbung der farbigen Radikal-Lösungen, wobei, wie für eine Titration, auf zwei Radikale ein Phenol bzw. Naphthol verbraucht wird:



Die neuen Verbindungen R_1R_2 wurden nach chemischen und physikalischen Befunden als Chinoläther erkannt, z. B.



Mit Thiophenolen entstehen bei der Umsetzung mit Aroxylen analog Thiochinoläther:



A. KNAPPWOST, Tübingen: *Magnetische Untersuchungen über die Entmischung metallischer Mischkristalle*.

Für die Untersuchung der Kinetik der Entmischung metallischer Mischkristalle mit annähernd gleicher Kernladungszahl der Komponenten wurde die magnetochemische Methodik herangezogen.

Bei der Entmischung der Mischkristalle der Systeme Cu-Fe und Cu-Co sollte nach dem Zustandsdiagramm praktisch reines ferromagnetisches α -Fe und ferromagnetisches Co entstehen. Die komplizierte Kinetik der Entmischung führt im System Cu-Fe zu kubischflächenzentriertem Fe. Diese kubischflächenzentrierten Bereiche (Cumuli) werden durch das Basisgitter des Kupfers stabilisiert. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs tritt quasimartensitische Umwandlung in ferromagnetische Cumuli ein.

Während im System Cu-Fe die Suszeptibilität im Laufe der Entmischung infolge der Bildung der antiferromagnetischen Cumuli gegenüber der des homogenen Mischkristalls absinkt, tritt bei der Entmischung im System Cu-Co sehr starker Paramagnetismus auf. Es ließ sich zeigen, daß es sich hierbei um den Kollektivparamagnetismus spontan magnetisierter Co-Cumuli ohne Bloch-Wände handelt. Ihr magnetisches Moment ergibt sich als Produkt aus spontaner Magnetisierung I_{sp} und Volumen V der Bereiche.

Aus der Langevin-Funktion bzw. dem Curieschen Gesetz, das als gültig gefunden wurde, ließ sich das Produkt $I_{sp} \cdot V$ bestimmen, wo bei die Abhängigkeit von I_{sp} von der Atomlagenzahl durch ein Iterationsverfahren berücksichtigt werden konnte. Das neue Verfahren der magnetischen Teilchengrößenbestimmung in Festkörpern ist sehr genau und liefert für die Ausdehnung der Cumuli Werte von etwa 20 Å. Eine spontane Magnetisierung zeigt sich erstmalig bei einer Ausdehnung von 11,4 Å. In den Anfangsstadien des Wachstums ändert sich die magnetische Suszeptibilität zeitlich-periodisch. Jede Periode zeigt den Anbau einer neuen Atomschicht, wodurch die spontane Magnetisierung fast diskontinuierlich wächst.

J. CUEILLERON und **R. BLANCHARD**, Lyon: *Untersuchung des Schmelzdiagramms W-Si* (vorgetr. von J. Cueilleron).

Es wurde die chemische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt einer sehr großen Zahl von W-Siliciden bestimmt, die durch Schmelzen von Mischungen aus Silicium und Wolfram im Lichtbogen erhalten wurden. Dies erlaubte das Phasendiagramm aufzuzeichnen, das bestätigt wurde durch Röntgenstrahl-Untersuchungen und durch Beobachtungen mit dem Mikroskop. Es konnte dadurch auch gezeigt werden, daß einige Silicide, die in der Literatur beschrieben werden, nicht existieren. Ferner konnte WSi_2 isoliert werden.

[VB 965]

Rundschau

Nobelium, das vorletzte Actiniden-Element wurde von Physikern des Argonne National Laboratory, USA, des Atomic Energy Research Institute, Harwell/England und des Nobel-Instituts für Physik in Stockholm durch Beschuß von Curium mit ^{13}C dargestellt. Das neue Element, Ordnungszahl 102, Massenzahl 253, ist ein α -Strahler mit der Halbwertszeit von 10–12 min. Alle physikalisch-chemischen Reaktionen zur Identifizierung mußten daher in wenigen Minuten ausgeführt werden. Ein ^{244}Cm -Film (auf Al-Folie) wurde mir $^{13}C^{14}$ beschossen, das gebildete Zwischenelement verliert 4 (oder 6?) Neutronen, es entsteht Nobelium. Dieses wurde in dünnen organischen Folien aufgefangen, letztere auf Pt-Blechen mit Aceton weggelöst und der Rückstand (!) mit dem Zählrohr geprüft. Die chemische Analyse verlief über Chromatographie an Zeo-Karb-Säulen und Elution mit α -Hydroxy-i-buttersäure. Die Experimente waren reproduzierbar. (Chem. Engng. News 35, Nr. 29, 15 [1957]). —Gä. (Rd 793)

Francevillit, ein neues Uranmineral, untersuchten G. Branche, M.-E. Ropert, F. Chantret, B. Morignat und R. Pouget. Das in Französisch-Äquatorialafrika gefundene Mineral ist ein hydratisiertes U-Ba-Pb-Vanadat der Zusammensetzung $(\text{Ba}, \text{Pb})_2\text{O}_2\text{UO}_3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ba}:\text{Pb} = 2:1$). In einem Falle wurde eine Pb-freie Form aufgefunden. Es ist orthorhombisch, Härte 3. Die Brechungsindizes sind für die Pb-haltige Form: $\alpha 1,785 \pm 0,005$, $\beta 1,952 \pm 0,005$, $\gamma 2,002 \pm 0,005$, 2 V (ber.) $53 \pm 1^\circ$, 2 V (gemessen) $52 \pm 1^\circ$; optische Orientierung $X = c$, $Y = b$, $Z = a$. (C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 89 [1957]). —Ma. (Rd 756)

Eine Übersicht über die Gewinnung reiner Uran-Verbindungen aus den Erzen gibt H. Ley. Die mittlere Massenhäufigkeit des U (es ist rd. 1000 mal häufiger als Au) ist etwa 4 g/t (etwa wie Blei). Die rentable Ausbeutegrenze liegt heute bei 0,01% und weniger. Entsprechend dem Stand der Technik lassen sich aus 1 kg U rd. $7 \cdot 10^4$ kWh elektrische Energie erwarten. Zur Anreicherung des Metalls wird i. allgm. chemische Auslaugung (mit HNO_3 oder H_2SO_4 oder alkalisch mit Soda/Bicarbonat), weniger allgemein flotative Aufbereitung herangezogen. Zur Reinigung mußten die „klassischen“ diskontinuierlichen Verfahren der Fällung, Umfällung u. ä. den kontinuierlichen durch Ionenaustausch bzw. Flüssig/Flüssig-Extraktion weichen. Es werden stark basische Kolon-

nen-Anionenaustauscher (etwa Dowex I, II) verwendet, die das U aus seinem starken Sulfato- bzw. Carbonato-Komplex extrahieren. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion benutzt Lösungsmittel, die gleichzeitig als Komplexbildner fungieren (Äther, Alkohole, Ketone usw.) oder Mischungen von Lösungsmittel und Komplexbildner (z. B. Benzin/Benzol mit Tributylphosphat). Bei den Reinigungsoperationen müssen Elemente mit großem Wirkungsquerschnitt (Gd, B, Sa und Cd) entfernt werden, da bereits Mengen von 0,1–1 ppm den Gesamtabsorptionsquerschnitt des U um 1% vergrößern. (Chemie-Ing.-Techn. 29, 460 [1957]). —Gä. (Rd 792)

Die Abtrennung von Mikrogramm-Mengen Osmium und Ruthenium von anderen Elementen und auch von organischen Stoffen ist durch Destillation aus saurer, oxydierender Lösung möglich. W. Geilmann und R. Neeb haben die in diesem Bereich in Frage kommenden Fehlermöglichkeiten eingehend überprüft und geben eine Arbeitsvorschrift für die Destillation von Osmium und/oder Ruthenium aus schwefelsaurer bzw. perchlorsaurer, chromsäurehaltiger Lösung; auch eine geeignete Destillationsapparatur wird beschrieben. Die Trennung des Osmiums und Rutheniums voneinander ist durch Extraktion möglich. Liegt wenig Ru neben viel Os vor, so kann man das Ru aus der 5–7 n salzsäuren Lösung der Hexachlor-Verbindungen beider Elemente nach Zugabe von Diphenylthioharnstoff mit CHCl_3 extrahieren. Da das Ru dabei begleitende Os-Menge ist, selbst wenn letzteres im 700fachen Überschuß vorliegt, so gering, daß dadurch die Bestimmung des Ru nicht gestört wird. Os wird in der verbleibenden wässrigen Phase gravimetrisch oder kolorimetrisch mit 1,4-Diphenyl-thiocarbazid oder o,o'-Ditolythioharnstoff bestimmt. Liegt umgekehrt wenig Os neben viel Ru vor, so kann man aus der 0,1–0,3 n salzsäuren Lösung der Hexachloro-Komplexe beider Metalle das Os mit CHCl_3 nach Zugabe von Tetraphenyl-arsoniumchlorid extrahieren. Das Ru wird im wässrigen Rückstand der Extraktion bestimmt. Aus den erhaltenen CHCl_3 -Extrakten werden die jeweils abgetrennten Metalle durch Destillation als Tetroxide von den organischen Bestandteilen befreit und anschließend nach Verfahren, die von den Verff. an anderer Stelle beschrieben wurden, photometrisch bestimmt. (Z. analyt. Chemie 156, 411 u. 420 [1957]). —Bd. (Rd 774)