

Gruppen der Silanol-Oberfläche reagieren zusammen unter Bildung von Wassermolekeln. Die Reaktion von OH-Gruppen nebeneinander liegender Oberflächen bewirkt dabei eine Sinterung und Oberflächenverringering, während die Reaktion zwischen OH-Gruppen, die nebeneinander an dieselbe Oberfläche gebunden sind zu der Bildung hydrophober Stellen führt. Diese Hydrophobie kann durch Rehydratisierung mit flüssigem Wasser wieder rückgängig gemacht werden. Die OH-Gruppenbelegung ist bei jungflächigen Silicaproben größer als bei gealterten Präparaten.

A. RIECHE, Berlin-Adlershof: *Über Peroxyde der Äther und der Carbonyl-Verbindungen*²⁾.

W. JOST, Göttingen: *Schnelle Gasreaktionen in Flammen und Deonationen*.

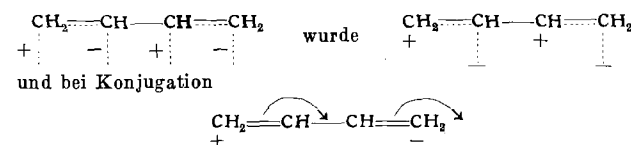
am 5. Oktober 1957

SIR R. ROBINSON, London: *The Development of Electronic Theories in Organic Chemistry*.

In der Entwicklung der Elektronentheorien über die Struktur und Reaktionsweisen von Kohlenstoff-Verbindungen sind folgende Stadien zu unterscheiden:

1. die Ausarbeitung der Theorie der Partialvalenzen und der polar dissoziierten Komplexe, einschließlich dem Aufbrechen von Partialbindungen. Die Partialvalenzen unterscheiden sich von denjenigen, die Thiele vorgeschlagen hatte, insofern, als sie durch Aufteilung normaler Bindungen abgeleitet wurden.

2. Die Erkenntnis der Natur der δ^+ -Partialvalenz führte zur einfachen Übersetzung der Symbole in die Ausdrucksweise der Elektronentheorie der Bindung. Z. B.:



3. Man klassifiziert die Reaktionsteilnehmer als anionoid oder kationoid (später gleichbedeutend mit nucleophil und elektrophil).

4. Die Anwendung des Prinzips der Konjugation von Elektronenverschiebungen und die Erkenntnis, daß Feldeffekte bei einer Vielzahl von Strukturproblemen und Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen.

5. Kompliziertere Fälle von Feldeffekten hinsichtlich ihres Einflusses auf konjugierte Systeme.

Es wurde vorgeschlagen, die Reaktionstypen aufzuteilen in a) solche mit nicht-antiligen Elektronen b) solche mit Elektronen-Mangelzuständen.

Beide Typen sind in Radikalen gleichzeitig verwirklicht. Der Mechanismus der ganzen oder teilweisen Verschiebung von freien Radikalstellen wurde am Nitrobenzol und Pyridin-N-oxyl gezeigt. Das Verhältnis dieser Vorstellungen gegenüber den älteren Theorien der Benzidin-Umlagerung und ähnlichen Reaktionen wurde diskutiert.

O. WARBURG, Berlin-Dahlem: *Photosynthese*³⁾.

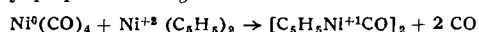
B. RAECKE, Düsseldorf: *Synthese von Di- und Tricarbon-säuren aromatischer Ringsysteme durch Verschiebung von Carboxyl-Gruppen*⁴⁾.

am 7. Oktober 1957

E. O. FISCHER, München: *Entwicklung und Probleme der Chemie der Aromaten-metall-komplexe*⁵⁾.

Einleitend wurde im Rahmen neuerer eigener Ergebnisse beim Ausbau des Systems der reinen Metall-cyclopentadienyle u. a. über praktisch farbloses, diamagnetisches, leicht flüchtiges $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Fp 230 °C) und weißes, unter teilweiser Zersetzung sublimierbares $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ berichtet. Für $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wird zentrische Bindung der Ringe, welche jedoch nicht mehr parallel einander gegenüberstehen, angenommen.

Bei den Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonylen konnte durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol unter N_2 in einer Synproportionierungsreaktion im Sinne von



²⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

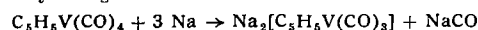
³⁾ Vgl. den gleichlautenden Aufsatz in dieser Ztschr. 69, 627 [1957].

⁴⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

⁵⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

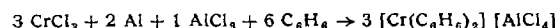
rotes, sublimierbares, diamagnetisches, dimeres $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$ als weiterer, sich dem Bildungsgesetz der Reihe einordnender Komplex erhalten werden. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur, reduktiven Spaltungsversuchen mit Na-Hg in CH_3OH wie auch bei höheren Sublimationstemperaturen entsteht daraus sehr beständiges, dunkelgrünes, paramagnetisches $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}(\text{CO})_2$ (1,79 B. M.).

Im Gang von Untersuchungen über die Reduzierbarkeit von monomeren Cyclopentadienyl-metall-carbonylen gelang es im Ammono-System gemäß



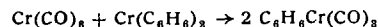
und nachfolgende Fällung mit KJ gelbes, diamagnetisches $\text{K}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$ mit V^{-1} darzustellen. Schon länger bekanntes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$ ließ sich bei 90 °C unter 250 atm CO Anfangsdruck zu hellgelblichem, diamagnetischem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}(\text{CO})_2$ umsetzen, welches weder saure noch basische Eigenschaften aufweist.

Bei den Sechsring-Aromatenkomplexen fand sich für die $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Synthese im System $\text{CrHal}_3/\text{AlHal}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$ Cl als günstigstes Halogen. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 140 °C, Al soll nur in ganz schwachem Überschuß vorliegen. Die Ausbeute steigt unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung



bei einem 7–8fachen AlCl_3 -Überschuß auf 97–98 %. Setzt man in Spuren Mesitylen als Schrittmacher zu, so verläuft die Umsetzung bereits in siedendem Benzol am Rückfluß quantitativ. Ersteres wird als primärer, bevorzugter Komplexbildner vom überschüssigen C_6H_6 über AlCl_3 in einer Gleichgewichtsreaktion sekundär wieder verdrängt. Die Benzol-Ringe im $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gehen nach IR-Untersuchungen von W. Lüttke (Freiburg) in eine Dreier-symmetrie mit wahrscheinlich gewelltem Ring über. Die magnetischen Eigenschaften der bisher insgesamt erhaltenen Sechsring-aromatenkomplexe des $\text{Cr}^{0,+1}$, $\text{Mo}^{0,+1}$, $\text{W}^{0,+1}$, $\text{V}^{0,+1}$, Re^{+1} , Fe^{+2} , Ru^{+2} , Os^{+2} , Rh^{+3} zeigen, daß das Prinzip der Erreichung oder Annäherung an eine Edelgaskonfiguration durch Einbeziehung der gesamten π -Elektronen in die Übergangsmetalle eine wichtige Rolle spielt.

Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in Benzol ließ sich gemäß



ein erstes gemischtes Sechsringaromaten-metall-carbonyl im gelben, sublimierbaren, diamagnetischen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhalten.

L. SZILARD, Chicago: *Über die chemischen Grundlagen der Vererbung*.

Vortr. berichtet über die Züchtung von Mutanten, beispielsweise Tryptophan-Mangelmutanten im Chemostaten. Durch Zufuhr des Tryptophans läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend regeln, und man kann die Generationszeit etwa auf das zehnfache verlängern. Die Mutationsgeschwindigkeit ist mit Hilfe dieser Methodik recht genau meßbar, und dies wiederum eröffnet Möglichkeiten, zu untersuchen, wie sich die Mutationsgeschwindigkeit unter dem Einfluß von Chemikalien verändert. Man kann zeigen, daß beispielsweise Zusatz von Caffein die Zahl der Mutation auf das 15fache erhöht, während andererseits Anti-Mutagene (Adenosin, Guanisin) mutationsverhindernd wirken. Derartige Untersuchungen werden vielleicht dazu beitragen können, zu klären, auf welche Weise sich ein Gen reproduziert.

Vortr. berichtete sodann über die sog. Enzym-Induktion, also die Möglichkeit die Bildung von Enzymen mehr oder weniger willkürlich zu ändern. Eine vom Vortr. mitgeteilte Hypothese bringt diese Erscheinung in Zusammenhang mit dem Mechanismus der Bildung von Antikörpern.

R. CRIEGEE, Karlsruhe: *Neuere Untersuchungen über Oxydationen mit Bleitetraacetat*⁶⁾.

Diskussionsvorträge Anorganische Chemie

am 3. Oktober 1957

V. GUTMANN, Wien: *Aus der Chemie nichtwässriger Lösungen*⁷⁾.

Bekanntlich können in Lösungen verschiedener wasserfreier Chloride und Oxychloride zahlreiche Ionenreaktionen auf Chloridionen-Übergänge zurückgeführt werden. Dementsprechend läßt sich für die Lösungen $\text{pCl} = -\log a_{\text{Cl}^-}$ definieren, dessen Messung auf potentiometrischem Wege möglich ist, wie auf Grund von Präzisionsmessungen in wasserfreiem Phosphoroxychlorid ge-

⁶⁾ Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

⁷⁾ Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

zeigt wurde. Auf die Chloridionen-Aktivität der Lösungen ansprechende Farbindikatoren reagieren mit dem Lösungsmittel unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Möglichkeiten ihrer Funktionsweise wurden diskutiert. Spektrophotometrische Untersuchungen zeigen ebenfalls Chloridionen-Übergänge an. Präzisionsmessungen der elektrischen Leitfähigkeit hochverdünnter Lösungen tetraalkylierter Ammoniumchloride in Phosphoroxychlorid bestätigen die Gültigkeit der *Debye-Hückel-Onsager*-Theorie.

Des weiteren wurden Ionenreaktionen in wasserfreiem Benzoylchlorid beschrieben, die auch für die präparative anorganische Chemie von Interesse sein dürften. Auf Grund potentiometrischer Untersuchungen wurde die relative Basizität der Chloride in Lösung von Benzoylchlorid bestimmt. Im Benzoylbromid wurde ein ionisierendes Lösungsmittel für Bromide aufgefunden, in dem Bromidionen-Übergänge angenommen werden. Die relativen Bromidionen-Affinitäten gelöster Bromide wurden auf potentiometrischem Wege in den Lösungen bestimmt.

Abschließend wurde über polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin und in wasserfreiem Essigsäureanhydrid berichtet.

BRIGITTE SARRY, Halle: Über Umsetzungen zwischen Nickelchlorid, Lithiumphenyl und Wasserstoff.

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von Schwermetall-Wasserstoff-Verbindungen durch Umsetzung von Schwermetallhalogeniden mit *Grignard*-Verbindungen und Wasserstoff wurde Phenylmagnesiumbromid durch Lithiumphenyl ersetzt. Dabei war ein von den bisherigen Untersuchungen abweichender Reaktionsverlauf zu beobachten.

Im Augenblick der Vereinigung der drei Reaktionspartner Nickelchlorid, Lithiumphenyl und Wasserstoff färbt sich die Lösung schwarz, und sofort setzt eine sehr starke H_2 -Aufnahme ein, die nach 10–15 min plötzlich beendet ist. In der Folgezeit werden nur noch sehr langsam geringe Mengen Wasserstoff verbraucht. Das feste Reaktionsprodukt ist ein schwarzes, feinkristallines, in trockenem Zustand stark pyrophores Pulver, das zum größten Teil aus Nickelmetall besteht neben etwas Diphenyl und Lithiumchlorid.

Während der Umsetzung finden in der Lösung nebeneinander und voneinander unabhängig mehrere Reaktionen statt:

1. Nickelchlorid wird zu Metall reduziert, in der Hauptsache durch Lithiumphenyl unter Diphenyl-Bildung, zum Teil aber auch durch Wasserstoff, wobei Benzol entsteht.

2. Das metallische Nickel, das in äußerst fein verteilter und hochaktiver Form entsteht, leitet sofort eine sehr schnell verlaufende katalytische Hydrierung ein, die für die starke Wasserstoff-Aufnahme bei Beginn der Reaktion verantwortlich ist. Diese Wasserstoff-Aufnahme bricht ab, sowie der hydrierbare Anteil der Lösung verbraucht ist. Durch Zugabe frischer Lithiumphenyl-Lösung kann sie jederzeit und beliebig oft von neuem in Gang gesetzt werden. Eine Nickel-Wasserstoff-Verbindung entsteht bei dieser Umsetzung nicht.

3. Die in der zweiten Phase des Reaktionsablaufes zu beobachtende langsame Wasserstoff-Aufnahme wird verursacht durch direkte Umsetzung von Lithiumphenyl mit Wasserstoff unter Bildung von Lithiumhydrid und Benzol. Diese Reaktion läuft neben der Hydrierung ab und wird durch die Anwesenheit von Nickelchlorid oder Nickelmetall nicht beeinflusst.

Durch Reduktion von Nickelchlorid mit Lithiumphenyl unter Stickstoff entsteht wie in Wasserstoff-Atmosphäre feinstes Nickelmetall, das gleichfalls ein hochaktiver Hydrierungskatalysator ist. Beide Pulver besitzen eine größere Wirksamkeit als *Raney-Nickel*.

K. BRODERSEN, Tübingen: Zur Konstitution der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen⁸⁾.

Die Quecksilber(II)-Hydrazin-Verbindungen enthalten ebenfalls vierbindige Stickstoff-Atome, sind also nach dem gleichen Strukturprinzip wie die Quecksilber(II)-Ammoniak-Verbindungen aufgebaut. Gruppen-, Ketten- und Blattstrukturen sind bekannt. Eine Hg–N-Verbindung, die vollständig mercurierte Hydrazinium-(2+)-Ionen enthält, ließ sich wegen ihrer explosiven Eigenschaften nicht herstellen.

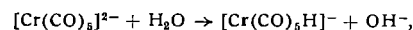
In den mercurierten Amidon liegen ebenfalls kovalente Hg–N-Bindungen, aber dreibindige Stickstoff-Atome vor. Isolierte Gruppen sind beim Quecksilber(II)-acetamid, -phthalimid, -succinimid, den Quecksilber(II)-imido-disulfonsauren Salzen u. a. bekannt. Ketten existieren ebenfalls, z. B. bei den mercurierten Alkalisalzen der Amidosulfonsäure. Eine $(Hg_3(N)_2)$ -Blattstruktur mit dreibindigen Stickstoff-Atomen scheint nicht zu existieren, weil die Bildung einer kovalenten Hg–N-Bindung zum dreibin-

digen N-Atom nur dann zustande kommt, wenn das Stickstoff-Atom einen Substituenten trägt, der eine N–H-Acidität hervorruft.

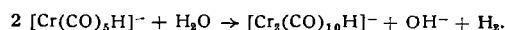
Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, die vierbindige Stickstoff-Atome enthalten, disproportionieren in Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen und metallisches Quecksilber. Es gelang aber ein Quecksilber(I)-acetamid, $Hg_2N(COCH_3)$, das Ketten enthält, darzustellen.

H. BEHRENS, München: Über neue Chrompentacarbonyl-Verbindungen und ihre Reaktionen⁹⁾ (mit W. Klek und J. Köhler).

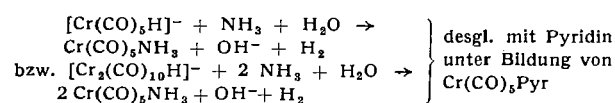
Die im Ammonosystem durch Reduktion von $Cr(CO)_6$ mit Alkalimetall-Lösungen darstellbaren gelben Alkalipentacarbonylchromate (-II)^{10, 11)} werden durch Wasser zunächst zu Hydrogenpentacarbonylchromaten(-II) hydrolysiert,



weiterhin aber schnell unter H_2 -Entwicklung zu Hydrogen-dekacarbonyl-dichromaten(-I) oxydiert:



Bei Verwendung wäßriger Lösungen von NH_3 oder Pyridin geht die Oxydation je nach Reaktionsbedingungen und pH unter abemaliger H_2 -Abgabe teilweise weiter, wobei wasserunlösliche, gelbe Pentacarbonylchrom(0)-Verbindungen entstehen:



Bei Gegenwart von koordinativ zweizähligen Aminen (Äthylendiamin oder o-Phenanthrolin) erhält man neben Hydrogendekacarbonyl-dichromat(-I)-Anionen unter H_2 - und CO-Abgabe Tetracarbonylchrom(0)-Verbindungen (z. B. $Cr(CO)_4en$).

m- und p-Phenylendiamin vermögen zwei $Cr(CO)_5$ -Gruppen, o-Phenylendiamin dagegen nur eine $Cr(CO)_5$ -Gruppe zu binden. Das aromatische Diamin fungiert also auch im Falle der o-Verbindung koordinativ einwertig, d. h. es wird keine Tetracarbonyl-Verbindung gebildet.

$Na_2[Cr(CO)_5]$ wird in flüssigem Ammoniak durch starke Ammonosäuren, wie NH_4Cl , unter H_2 -Entwicklung ebenfalls oxydiert, wobei insbes. auch die Bildung von $Cr(CO)_5NH_3$ nachgewiesen werden konnte. Im übrigen läßt sich das in flüssigem NH_3 gut lösliche $Cr(CO)_5NH_3$ besonders leicht durch Natrium quantitativ zu $Na_2[Cr(CO)_5]$ reduzieren, während $Cr(CO)_4(NH_3)_2$, das sich aus $Cr(CO)_5NH_3$ und NH_3 bei 50 °C bildet, hierbei völlig zersetzt wird.

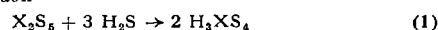
Die Pentacarbonylchrom(0)-Verbindungen wurden als echte Substitutionsprodukte des $Cr(CO)_6$ charakterisiert und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben.

MAX SCHMIDT und K. RESCH, München: Zur Kenntnis der wasserfreien Tetrathioarsensäure, Tetrathioarsensäure und Tetrathioantimonsäure (vorgetr. von Max Schmidt).

Obwohl Tetrathioarsenate, -arsenate und -antimonate schon lange bekannt sind, ist es bis jetzt noch nie gelungen, die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren wasserfrei oder wenigstens in wäßriger Lösung darzustellen. Es wurden immer nur Zersetzungsprodukte gefaßt.

Im Rahmen von Untersuchungen der Eigenschaften wasserfreier Thiosäuren sollte auch die Darstellung von Tetrathiosäuren der Elemente der 5. Hauptgruppe des Periodensystems versucht werden. Nach den bei Arbeiten über die wasserfreie Thioschwefelsäure gesammelten Erfahrungen boten sich dafür zwei Wege an:

1. die Umsetzung der „Anhydrosulfide“ mit H_2S unter geeigneten Bedingungen nach



(X = P, As, Sb) und

2. die Umsetzung der Natriumsalze mit wasser-freien Säuren in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen nach



Die Untersuchungen zeigten, daß der erste Weg nicht zum Ziel führt; die Sulfide der Elemente P, As und Sb reagieren unter den angewandten Bedingungen nicht mit Schwefelwasserstoff. Dagegen konnten nach (2) ätherische Lösungen der Tetrathioarsensäure H_3PS_4 , Tetrathioarsensäure H_3AsS_4 und Tetrathioantimonsäure H_3SbS_4 dargestellt werden.

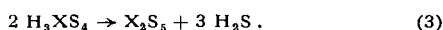
⁸⁾ Erscheint in Kürze in Z. anorg. allg. Chem.

¹⁰⁾ H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 291, 122 [1957].

¹¹⁾ H. Behrens, diese Ztschr. 67, 521 [1955].

⁹⁾ Vgl. auch den Vortrag in Lyon, diese Ztschr. 69, 653 [1957].

Die wasserfreien Säuren sind thermisch instabil; die Beständigkeit nimmt mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms stark ab. Sie zerfallen beim Erwärmen nach



H_3PS_4 zerfällt nach Gleichung (3) oberhalb -20°C , H_3AsS_4 oberhalb -90°C und H_3SbS_4 bereits oberhalb -105°C .

H. L. KRAUSS, München: *Zur Chemie der Chromsäure-Ester*.

Die Oxydation empfindlicher prim. und sek. Alkohole durch die Chromsäureester tertiärer Alkohole wird immer häufiger präparativ benutzt. Dementsprechend ist auch der Mechanismus dieser Reaktion verschiedentlich untersucht worden – meist optisch durch Verfolgen der Reaktionskinetik. In eigenen Versuchen wurden zunächst Lösungen der – instabilen – Chromate der prim. bzw. sek. Alkohole unmittelbar untersucht. Der Vergleich der Zerfallskinetik dieser Lösungen einerseits mit der Reaktionskinetik prim. (sek.) Alkohol/tert. Ester andererseits zeigte, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion der Zerfall des prim. bzw. sek. Esters ist; die Umesterung verläuft praktisch momentan.

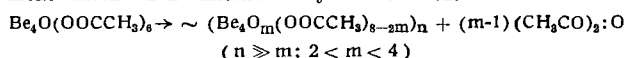
Die Versuche ergaben ferner, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Reduktion des Cr^{6+} um zwei Oxydationsstufen bei Zimmertemperatur zu jedem Zeitpunkt der gebildeten Menge Aldehyd (Keton) äquivalent ist. Als einziges Cr-Produkt ließ sich eine Verbindung der Formel H_2CrO_3 isolieren; das IR-Spektrum ist dem des rein anorganischen hergestellten $\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sehr ähnlich; beide Stoffe sind röntgenamorph.

Die Reaktion zweiter Ordnung zwischen bereits gebildetem Aldehyd und noch nicht verbrauchtem Chromsäure-ester verläuft bei Zimmertemperatur zu langsam, um den Reaktionsablauf meßbar zu beeinflussen; bei 70°C jedoch mindert sie bereits die Aldehyd-Ausbeute um 10%. Dies ist auch bei Oxydationen mit tert.-Butylchromat zu beobachten.

am 4. Oktober 1957

H. D. HARDT, Saarbrücken: *Hochgequollene Gele des Berylliumoxyacetats*.

Berylliumoxyacetat $\text{Be}_2\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ spaltet in siedendem Alkohol, Pyridin (u. a.) Essigsäureanhydrid ab, unter Bildung von nicht-daltonischen basischen Berylliumacetaten.



Die gebildeten basischen Acetate stellen ein hochmolekulares, vorwiegend zweidimensional vernetztes Gerüst dar, welches Lösungsmittel und ursprüngliches Berylliumoxyacetat einschließt. Es zerfällt in der thermischen Zersetzung oberhalb 300°C zu feinverteiltem BeO .

Die noch nicht vom eingeschlossenen Lösungsmittel restlos befreiten Präparate rekristallisieren nicht mehr aus Chloroform und dergl. (im Gegensatz zum reinen Berylliumoxyacetat), sondern bilden hochgequollene, meist glasklare Gele. Maximale Lösungsmiteleschlüsse werden erzielt aus Mischungen von Methanol mit Benzol oder mit Pyridin (80–100 Mol Lösungsmittel pro Mol $\text{Be}_2\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$).

L. KOLDITZ, Berlin: *Austauschmessungen mit ^{36}Cl am $[\text{PCl}_4]^+$ - und $[\text{PCl}_6]^-$ -Ion*.

In Acetonitril wurde der Isotopenaustausch zwischen den Verbindungen $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PF}_6]^-$, $[\text{PCl}_4]^+ [\text{F}]^-$, $[\text{PCl}_4]^+ [\text{PCl}_6]^-$ und radioaktiv am Chlor indiziertem $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ verfolgt. Es wurde gezeigt, daß die Stabilität des $[\text{PCl}_4]^+$ -Komplexes größer ist als die des $[\text{PCl}_6]^-$ -Komplexes. Das Ergebnis steht im Einklang mit dem Verhalten dieser Komplexe bei der Fluorierung durch AsF_5^{12} . Die Austauschreaktion am $[\text{PCl}_4]^+$ -Ion verläuft nach dem Gesetz 2. Ordnung mit gut meßbarer Geschwindigkeit (Halbwertszeiten 1–15 min bei Konzentrationen von 0,3–0,02 normal). Die Austauschhalbwertszeiten für das $[\text{PCl}_6]^-$ -Ion sind bei entsprechenden Konzentrationen kleiner als 0,6 sec. Die Ergebnisse gestatten einen Einblick in die Bindungsverhältnisse im $[\text{PCl}_4]^+$ - und $[\text{PCl}_6]^-$ -Ion. Die Verbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{PCl}_6]$ ist in Acetonitril-Lösung nicht beständig und zerfällt in Tetraäthylammoniumchlorid und Phosphor(V)-chlorid.

S. RÖSINGER und R. GLOCKER, Stuttgart: *Messung der absoluten Eisen(III)-Ausbeute von wäßrigen Eisen(II)-sulfat-Lösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen*.

Die absoluten Ausbeuten der strahlenchemischen Oxydation von wäßriger $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in 0,8n Schwefelsäure wurde in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration des ionisierenden Strahlung erzeugten Ionendichte untersucht. Die Bestrahlungsküvetten

¹²⁾ L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 284, 144 [1956]; vgl. auch diese Ztschr. 69, 563 [1957].

bestanden aus Plexiglas, die innen mit einem dünnen Film aus Polystyrol ausgegossen waren. Das gebildete Fe^{3+} wurde photometrisch als Thiocyanat-Komplex bestimmt. Im weichen Röntgengebiet wurde eine Weichstrahlkammer und bei den anderen beiden Strahlungen eine Fingerhutkammer zur Messung benutzt. Als Fehlerquelle ist an erster Stelle die ungleichmäßige Intensitätsverteilung im Primärstrahlbündel bei Röntgenröhren mit verschiedenen Anoden zu nennen. Für schnelle Elektronen treten an der Grenzfläche zwischen festem und flüssigem Stoff „Übergangseffekte“ auf, die auf der verschiedenen Sekundärelektronenemission beruhen.

Bei der Berechnung der in der Meßlösung absorbierten Energie aus den Daten der Ionisationsmessung treten Koeffizienten auf, deren Zahlenwerte bei verschiedenen Autoren unterschiedlich sind.

$$E_{\text{abs.}} = 87,7 \cdot N \cdot F \cdot \frac{(1 - e^{-\mu d})_{\text{Lös}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Lös}}} \cdot \frac{\left(\frac{\tau + \sigma_A}{\rho}\right)_{\text{Lös}}}{\left(\frac{\tau + \sigma_A}{\rho}\right)_{\text{Luft}}}$$

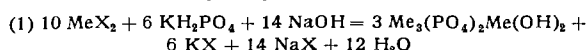
N bedeutet hierbei die Zahl der Röntgen, F die Fläche und d die Schichtdicke der Lösung in der Küvette. μ ist der Schwächungskoeffizient, τ der Photoabsorptionskoeffizient, σ_A der Compton-Rückstoßkoeffizient. Wird die Arbeit, die zur Erzeugung eines Ionenpaares in Luft notwendig ist, mit 34 eV angesetzt, so bedeutet ein Röntgen, daß in 1 g Luft 87,7 erg Energie von Photo- und Compton-Elektronen erzeugt wird. Früher wurde allgemein 32,5 eV benutzt.

Ergebnis: Im Bereich geringerer Ionisationsdichten von 6–50 Ionen pro $1/1000$ mm (entspricht Sekundärelektronenenergien von 15 MeV bis 25 KV) bleibt der G-Wert, d. h. die Zahl der pro 100 eV absorbierten Energie gebildeten Fe^{3+} -Ionen, praktisch konstant bei 15,5. Bei steigender Ionendichte (abnehmender Sekundärelektronenenergie) ist ein Abfall der Ausbeute bestimmt worden.

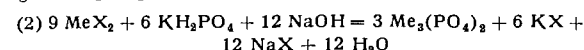
Strahlung	Cu	200 KV	Mo	Ag	15 MeV
Ionendichte pro $1/1000$ mm	83	55	40	38	6
G-Wert	14,7	15,7	15,1	16,0	16,0

W. RATHJE, Berlin-Dahlem: *Zur Darstellung von Hydroxylfluorapatit (Schleedit)*.

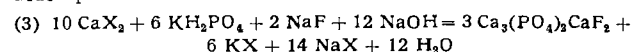
Aus je einer Bürette wurden Erdalkalisalz- und Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung in 2 l siedendes Wasser eingetropft, dessen Reaktion ständig gegen einen Indikator durch Zugabe von Natronlauge aus einer dritten Bürette neutral gehalten wurde. Die im siedenden Wasser enthaltenen Substanzen konnten nach Gl. 1 miteinander zu Hydroxylapatiten reagieren:



Das Mengenverhältnis: zur Neutralisation verbrauchte Natronlauge / angewandte KH_2PO_4 -Lösung entsprach bei Ausfällung von Calcium- und Strontiumphosphat Gl. 1. Daher wurden Calcium- und Strontiumhydroxylapatit gebildet. Bei Ausfällung von Magnesium- und Bariumphosphat wurde ein um $1/7$ geringerer Natronlaugeverbrauch gefunden, der auf die Entstehung von Trimagnesiumphosphat und Tribariumphosphat hinweist:



Während der Ausfällung des Calciumhydroxylapatits wurde Natriumfluorid-Lösung in derartigen Mengen zugetropft, daß sich Fluorapatit bilden konnte:



Wie aus Gl. 3 ersichtlich, ist ein Minderverbrauch an Natronlauge um $1/7$ kennzeichnend für die Entstehung von reinem Fluorapatit. Bei Versuchen ergab sich stets ein geringerer Minderverbrauch, so daß ein Gemisch von höchstens 80 % Fluorapatit mit 20 % Hydroxylapatit entstanden war. Die Löslichkeit des Hydroxylapatits in Wasser wurde zu 3 mg/l, die des Gemisches zu 0,5 mg/l bestimmt. Daher dürfte das Gemisch von Hydroxylapatit und Fluorapatit isomorph sein.

Es besteht daher die Möglichkeit, daß die Rohphosphate hauptsächlich aus dem isomorphen Gemisch von Hydroxylapatit und Fluorapatit bestehen. Es wurde vorgeschlagen, diesem isomorphen Gemisch den Namen Schleedit zu geben, zu Ehren von A. Schleede, dem Entdecker des Hydroxylapatits.

W. MENZER, Tübingen: *Magnetochemie der Uran(V)-Verbindungen*.

Magnetische Messungen an Uran(V)-Verbindungen beanspruchen ein Interesse im Hinblick auf die Frage, ob das eine Außenelektron des U^{5+} als 6d- oder als 5f-Elektron vorliegt, und können

somit einen Beitrag zur Klärung des Problems der Elektronenkonfiguration in der sog. Actiniden-Reihe leisten. Es wurden magnetisch untersucht: LiUO_3 (I), NaUO_3 (II), UCl_5 (III) und $\text{UCl}_5\cdot\text{SOCl}_2$ (IV). Die beiden Uranate gehorchen dem Curie-Weißschen Gesetz mit $\Delta = -293^\circ\text{K}$ (I) und $\Delta = -242^\circ\text{K}$ (II). Die berechneten magnetischen Momente $\mu = 1,81$ B. M. (I) und $1,66$ B. M. (II) sprechen für das Vorliegen der Konfiguration $6d^1$ für U^{5+} . Bei den beiden Halogeniden (III und IV) ergibt sich dagegen keine lineare Abhängigkeit der $1/\chi$ -Werte von T. Jedoch sind auch hier die μ_{eff} -Werte besser mit $6d^1$ in Einklang zu bringen als mit $5f^1$. Die verhältnismäßig hohen Δ -Werte von LiUO_3 und NaUO_3 weisen auf eine partielle Kopplung zwischen benachbarten U^{5+} -Ionen unter Antiparallelstellung der Spinnmomente hin.

Die Einordnung des Einzelelektrons des U^{5+} in das $6d$ -Niveau stimmt überein mit den Ergebnissen von Messungen anderer Autoren an isoelektronischen Th^{3+} -Ionen in ThJ_3 und Np^{6+} -Ionen in $\text{Na}(\text{NpO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3$, für die ebenfalls eine $6d^1$ -Konfiguration angenommen worden ist. Anscheinend ist diese Konfiguration bei den Ionen der schwersten Elemente mit nur einem Außenelektron gegenüber $5f^1$ energetisch bevorzugt, während die Besetzung des $5f$ -Niveaus erst erfolgt, wenn mehrere Außenelektronen vorhanden sind.

A. KUTZELNIGG, Erlangen: Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide als Funktion der Ionenradien.

Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide sind bei gleichem Kation lineare Funktionen des Anionenradius und bei gleichem Anion für die Halogenide von K, Rb und Cs auch lineare Funktionen des Kationenradius. Als Funktion des reziproken Radiusquotienten $\frac{r_A}{r_K}$ ergeben sich Gerade, die, mit Ausnahme der Lithiumhalogenide, durch folgende Beziehung verknüpft sind: Die Ordinatenabschnitte und die Steigungen sind lineare Funktionen des Kationenradius. Diese Beziehung erlaubt die Berechnung der Schmelzpunkte der Halogenide (einschließlich der Astatide) des Na, K, Rb und Cs. Die Schmelzpunkte der Fr-Halogenide lassen sich auf Grund der Kation-Beziehung ermitteln.

Trägt man die Schmelzpunkte einer Halogenid-Reihe als Abszisse und darüber die Schmelzpunkte einer anderen Halogenid-Reihe als Ordinate auf, so liegen diese auf einer Geraden.

am 7. Oktober 1957

K. KROGMANN, Stuttgart: Die thermische Zersetzung von Nickelformiat.

Nickelformiat zersetzt sich im Hochvakuum oberhalb 130°C , sobald alles Kristallwasser abgegeben ist. Die Kinetik läßt sich mit der Annahme erklären, daß am Anfang die Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberfläche der dreidimensional wachsenden Nickelkeime bestimmt wird. Mit fortschreitender Zersetzung werden andere Faktoren maßgebend für die Geschwindigkeit, die nach Durchlaufen eines Maximums wieder abnimmt, wobei in der Endphase möglicherweise die Formiat-Oberfläche die Reaktion steuert.

Der Zerfall wird von Wasserdampf gebremst, bei Gegenwart von Sauerstoff nach anfänglich normalem Verlauf blockiert. Wird der Sauerstoffstrom unterbrochen, so springt die Reaktion wieder an und läuft mit besonders großer Geschwindigkeit ab.

Die Reaktionsprodukte sind metallisches Ni, H_2 , H_2O , CO und CO_2 im Molverhältnis 2:1:1:1:3, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bircumshaw und Edwards.

H. KREBS und **T. H. LUDWIG**, Bonn: Die Struktur des Polyphosphids HgPbP_{14} .

Die Struktur der Polyphosphide¹³⁾ MePbP_{14} mit $\text{Me} = \text{Zn}$, Cd oder Hg wurde mit Hilfe von röntgenographischen Patterson-Analysen und Fourier-Synthesen bestimmt. Je zwei zieckzackförmig gebaute Phosphor-Ketten bilden eine Rinne, deren obere offene Seite alternierend durch Pb- sowie $\text{P}-\text{Me}-\text{P}$ geschlossen wird, so daß röhrenförmig gebaute Fadenmolekeln entstehen, die im Kristall parallel liegen. Die Me-Atome betätigen als koordinativ vierwertige Elemente noch zwei Nebervalenzen zu Phosphor-Atomen benachbart liegender Fadenmolekeln. Ähnliche röhrenartige Gebilde kennzeichnen die Struktur des Hittorfschen Phosphors¹⁴⁾.

A. NEUHAUS, Bonn: Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch Cr^{3+} gefärbter synthetischer Einkristalle und Minerale.

Auf Grund eines neueren theoretischen Ansatzes (Hartmann) für die Absorptionsspektren farbgebender Komplex-Ionen und der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung

wurde das alte Problem der „allochromatischen“ Färbung von Kristallen und Mineralen durch Fremdkationen experimentell erneut aufgegriffen. Es wird über Cr^{3+} als färbendes Zentralion und insbes. über die Ursachen des Rot-Grün-Farbwechsels von Kristallen mit Austausch von Al durch Cr^{3+} berichtet: Alle untersuchten, durch Cr^{3+} gefärbten Kristallarten lieferten, wie die Theorie (Bethe, Hartmann) verlangt (Cr^{3+} hat $4f$ -Grundtherm mit zwei Übergängen im sichtbaren Bereich), unabhängig von der Farbe (rot-rotviolett-grün) eine im wesentlichen einheitliche Absorptionskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smaragd, synth. Überschußspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragd, synth. Cr-Mullit, Cr_2O_3) liegen bei ~ 610 m μ und ~ 425 m μ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin gemessen bis 31,2 Gew.-% Cr_2O_3 , nat. MgAl-Spinell, synth. MgAl-Spinell 1:1, ZnAl_2O_4 , KCr-Alaun) bei ~ 555 m μ und ~ 400 m μ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr^{3+} , b) aus den Polarisationskurve mit zwei markanten Absorptionsmaxima. Die Maxima der grünen Gruppe (nat. und synth. Smar

Einbau des Al-Ions in 4er-Koordination als Netzwerkbildner, wobei die Zahl der Trennstellen abnimmt und bei gleichen molekularen Mengen an Na_2O und Al_2O_3 nur noch „freie“ OH-Gruppen vorhanden sind. Mit Hilfe dieser Anschauungen ist es möglich, aus der Art des Einbaus des Wassers Rückschlüsse auf die Glasstruktur zu ziehen. So liegt z. B. in BeO -haltigen Gläsern ein Teil der Be-Ionen als Netzwerkbildner vor. Die Wirkung der anderen Erdalkalien ist abhängig von der Art der noch vorhandenen Alkalien. Außer diesen Gläsern wurden noch B_2O_3 -, ZnO - und TiO_2 -haltige Gläser untersucht und die Zusammenhänge zwischen IR-Spektren und Struktur analog erklärt.

H. TOLLERT, Philipsthal: Zur Thermodynamik des Gitterwassers von Salzhydraten.

Es wurde über einen Satz der Winkelsumme in Schmelz- und Erstarrungsdiagrammen binärer Systeme berichtet. Diese Diagramme lassen sich in fünf Grundtypen einteilen, je nachdem, ob beim Abkühlen eines binären Systems 1. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Temperaturminimum bzw. -maximum, 2. ein oder mehrere Eutektika, 3. isomorphe Mischungen mit und ohne Lücke, 4. eine beständige oder 5. eine unbeständige Verbindung auftreten. Auf Grund des zweiten Raoult'schen Gesetzes muß die molekulare Schmelzpunktserniedrigung in Abhängigkeit vom Molenbruch zu einem Differentialquotienten dT/dc führen, dessen Neigung zur Ordinate als Temperaturachse unabhängig von der Art des gelösten Stoffes ist und nur noch von der des Lösungsmittels abhängt. Diese Neigungswinkel der beiden Komponenten stehen geometrisch in einem gesetzmäßigen Zusammenhang zueinander. Im 1. Fall muß aus elementargeometrischen Gründen die Summe der beiden Neigungswinkel 180° betragen. Im 2. Fall entstehen durch das Auftreten eines oder mehrerer Eutektika ein oder mehrere zusätzliche Winkel der Schmelzpunkts- bzw. Löslichkeitskurven mit einer Winkelsumme von 360° . Berücksichtigt man sämtliche Grundtypen, so lautet die allgemeine Form dieses Satzes der Winkelsumme S:

$$S = n \cdot 180^\circ,$$

wobei $n = 1$ für Typus 1, $n = 2$ für Typus 2 und $n = 3$ für Typus 3 bis 5 bedeutet. Abweichungen von diesem Satz werden besprochen. Gebrochene n -Werte werden mit Hilfe geometrischer Reihen ermittelt, die zu einem System von 35 S-Werten führen, das sämtliche experimentellen S-Werte zu erfassen gestattet. Mit Hilfe dieses Satzes ist es möglich, unbekannte molekulare Schmelzpunktsdepressionen, Schmelzenthalpien und Schmelztemperaturen zu berechnen. Wendet man diesen Satz auf binäre wässrige Lösungsgleichgewichte an, so lassen sich z. B. unbekannte Hydratstufen aufsuchen.

G. WOHLLEBEN, Eschwege: Zur Wasseraufnahme von aktivem Aluminiumoxyd.

Die Lagerungsfähigkeit aktiver bzw. teilweise mit Wasser desaktivierter Aluminiumoxyde für chromatographische Zwecke wird diskutiert. Es wurde versucht, die Karl-Fischer-Lösung zur Prüfung heranzuziehen und die Wassergehalte in Aluminiumoxyden mit verschiedenen Oberflächenpräparierungen und verschiedenen Wasserzusätzen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit zu bestimmen.

Hierbei ergab sich, daß unabhängig von der Oberflächenpräparierung chromatographischer Aluminiumoxyde und unabhängig vom Wasserzusatz (3 bis 15 %) ein prozentual stets gleichbleibender Wassergehalt wiedergefunden wird, während ein bei allen Aktivitätsstufen gleichbleibender Prozentsatz Wasser mit Karl-Fischer-Lösung nicht erfaßt wird und zur Rehydratation des Oxydes dient. Bereits nach wenigen Minuten ist ein Teil des Wassers hierzu verbraucht; im Laufe der folgenden Zeit (bis zu einigen Jahren) wird nur noch ein verhältnismäßig kleiner Anteil des adsorbierten Wassers zur Rehydratation benutzt.

R. HOSEMANN, Berlin-Dahlem: Chemische Bindung im Licht einer neuen Wellenmechanik.

Die Natur der chemischen Bindung muß aus tief in der Wellenmechanik begründeten Schwierigkeiten im klassischen Sinn solange zweifelhaft bleiben, als es nicht möglich ist, den Kraftbegriff im Atomverband aufrechtzuerhalten. Dies ist bekanntlich die heutige Situation. Man kann aber die gesamten wellenmechanischen Gleichungssysteme und Operatorformalismen aus drei klassisch durch partielle Differentialgleichungen definierten Prinzipien deduzieren. Dieses wird zunächst nur für skalare Wellenfelder gezeigt¹⁰⁾, es fehlt also noch die – energetisch unwesentliche – Spinkorrektur. Diese drei Differentialgleichungen haben, physikalisch gesprochen, die Bedeutung von Nahwirkungsgesetzen und werden Pilotprinzip, Energieprinzip und Massenpunktprinzip

¹⁰⁾ R. Hosemann u. S. N. Bagchi, Z. Physik 142, 334 [1955].

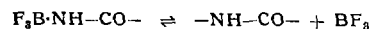
genannt. Hinzu tritt das Einsteinsche Prinzip der speziellen Relativitätstheorie. Es zeigt sich dann, daß im Gebiet der Atomschalen für kovalente ebenso wie für elektrovalente Bindungen allein Lorentz-Kräfte in Frage kommen, während eine im Atomschalengebiet zunächst fast vernachlässigbare neuartige sog. „Beugungskraft“ bei Entfernungen vom Atomkern unterhalb 10^{-12} cm mehr und mehr über die elektromagnetischen Kräfte dominiert und nichts anderes als die die Kernchemie beherrschende Kernbindungskraft darstellt. Auf den Zusammenhang mit der Quantiktheorie von K. Fajans wurde hingewiesen.

J. GOUBEAU und K. DEHNICKE, Stuttgart: Zum Verhalten des Bortrifluorids gegenüber Aminosäuren und Derivaten.

BF_3 lagert sich an Aminosäuren mit Betain-Struktur nicht ohne gleichzeitig verlaufende Kondensationsreaktionen an. Dagegen erhält man bei aromatischen Aminosäuren glatt verlaufende Reaktionen. Während o-Amino-benzoesäure nur 1 Mol BF_3 anlagert, kommt es bei p-Amino-benzoesäure zu einem Molverhältnis von 2 Amino-benzoesäure zu 3 BF_3 . Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auf der Grundlage von Chelatisierungseffekten gedeutet.

Bei den Aminosäureestern reagiert BF_3 bevorzugt mit der Amino-Gruppe. Im Falle des p-Amino-benzoesäure-äthylesters bleibt dies die einzige isolierbare Verbindung. Bei m-Stellung der Amino-Gruppe reagiert ein weiteres Mol BF_3 mit der Ester-Gruppe.

Bei den Verbindungen mit der Donatorgruppe $-\text{NH}-\text{CO}-$ zeigt eine gleichfalls anwesende Ester-Gruppe in der Molekel keine oder nur sehr schwache Donatorwirkung gegenüber BF_3 . Die Ausdeutung der IR-Spektren ergibt, daß bei der Gruppierung $-\text{NH}-\text{CO}-$ der Stickstoff Donatoratom ist. Die Dissoziationsenthalpie für den Vorgang



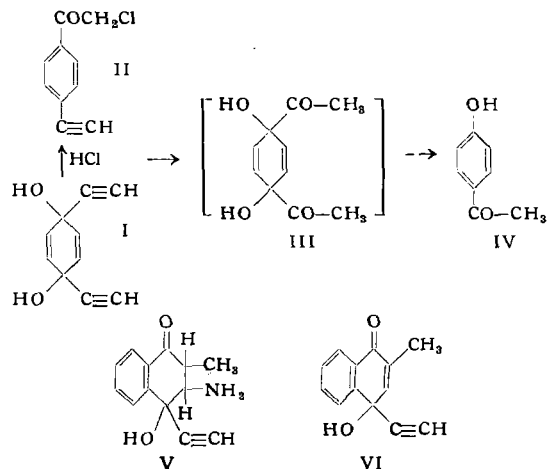
wird für die kettenförmigen Verbindungen zu rund 16 kcal/Mol bei 100°C ermittelt, während sich bei Diketopiperazin für die erste Dissoziationsstufe ΔH zu 24 kcal/Mol bei 100°C ergibt.

Organische Chemie

am 3. Oktober 1957

W. RIED und H. J. SCHMIDT, Frankfurt/M.: Über die Umsetzung von Chinonen mit Acetylen-Verbindungen.

Durch Anlagerung von Acetylen mittels $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ oder $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ in flüssigem NH_3 an Chinone (z. B. p-Benzochinon, Chloranil, Naphthochinon-1,4, Anthrachinon oder Phenanthrenchinon) erhält man die zweifachen Anlagerungsverbindungen (Di-chinole), und analog lassen sich eine Reihe monosubstituierter Acetylen-Verbindungen mit Chinonen umsetzen. 2-Methyl-substituierte 1,4-Chinone (Toluchinon, Menadion) ergeben im allgemeinen nur Mono-anlagerungsverbindungen. Das Reaktionsprodukt des p-Benzochinons mit Acetylen, 1,4-Diäthynyl-1,4-dihydroxy-cyclohexadien-2,5 (I), das als reine Substanz bzw. im neutralen Medium sehr beständig ist, läßt sich mit Pd/Kohle zum 1,4-Diäthyl-cyclohexandiol-1,4 hydrieren, während mit Raney-Nickel Aromatisierung zu Hydrochinon unter Entbindung von Äthan eintritt. Im sauren Medium reagiert I sehr leicht. So entsteht mit verd. HCl p-Äthynyl-chloracetophenon (II), mit verd. Schwefelsäure oder organischen Säuren 2,4-Diäthynyl-phenol, mit Hg(II) -salzen unter den Bedingungen der Hydratation über das instabile 1,4-Diacetyl-1,4-dihydroxy-cyclohexadien-2,5 (III) das p-Oxy-acetophenon (IV).



Bei Umsetzung des Menadions mit Acetylen bildet sich ein Gemisch der beiden Mono-anlagerungs-Verbindungen V und VI, von denen sich V leicht in VI überführen läßt.