

Gruppen der Silanol-Oberfläche reagieren zusammen unter Bildung von Wassermolekülen. Die Reaktion von OH-Gruppen nebeneinanderliegenden Oberflächen bewirkt dabei eine Sinterung und Oberflächenverringerung, 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<sup>2)</sup>.

W. JOST, Göttingen: Schnelle Gasreaktionen in Flammen und Detonationen.

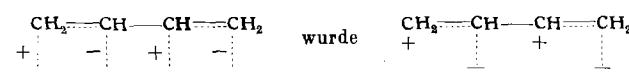
am 5. Oktober 1957

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

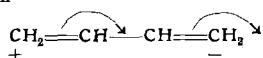
In der Entwicklung der Elektronentheorien über die Struktur und Reaktionsweisen von Kohlenstoff-Verbindungen sind folgende Stadien zu unterscheiden:

1. die Ausarbeitung der Theorie der Partialvalenzen und der polar dissozierten 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  $\delta^+$ -Partialvalenz führte zur einfachen Übersetzung der Symbole in die Ausdrucksweise der Elektronentheorie der Bindung. Z. B.:



und bei Konjugation



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-anteiligen 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-oxyd gezeigt. Das Verhältnis dieser Vorstellungen gegenüber den älteren Theorien der Benzidin-Umlagerung und ähnlichen Reaktionen wurde diskutiert.

O. WARBURG, Berlin-Dahlem: Photosynthese<sup>3)</sup>.

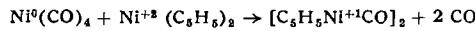
B. RAECKE, Düsseldorf: Synthese von Di- und Tricarbonäuren aromatischer Ringsysteme durch Verschiebung von Carboxylgruppen<sup>4)</sup>.

am 7. Oktober 1957

E. O. FISCHER, München: Entwicklung und Probleme der Chemie der Aromaten-metall-komplexe<sup>5)</sup>.

Einleitend wurde im Rahmen neuerer eigener Ergebnisse beim Ausbau des Systems der reinen Metall-cyclopentadienyle u. a. über praktisch farbloses, diamagnetisches, leicht flüchtiges Os(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Fp 230 °C) und weißes, unter teilweiser Zersetzung sublimierbares Zn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> berichtet. Für Pb(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Sn(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wird zentrische Bindung der Ringe, welche jedoch nicht mehr parallel einander gegenüberstehen, angenommen.

Bei den Mono-cyclopentadienyl-metall-carbylenen konnte durch Umsetzung von Ni(CO)<sub>4</sub> mit Ni(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in Benzol unter N<sub>2</sub> in einer Synproportionierungsreaktion im Sinne von



<sup>2)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

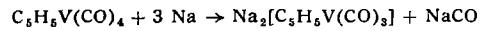
<sup>3)</sup> Vgl. den gleichlautenden Aufsatz in dieser Ztschr. 69, 627 [1957].

<sup>4)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>5)</sup> Erscheint ausführlich in dieser Ztschr.

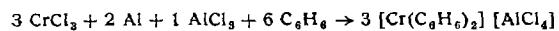
rotes, sublimierbares, diamagnetisches, dimeres [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NiCO]<sub>2</sub> als weiterer, sich dem Bildungsgesetz der Reihe einordnender Komplex erhalten werden. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur, reduktiven Spaltungsversuchen mit Na-Hg in CH<sub>3</sub>OH wie auch bei höheren Sublimationstemperaturen entsteht daraus sehr beständiges, dunkelgrünes, paramagnetisches (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub> (1,79 B. M.).

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



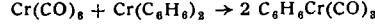
und nachfolgende Fällung mit KJ gelbes, diamagnetisches K<sub>2</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>V(CO)<sub>3</sub>] mit V<sup>-1</sup> darzustellen. Schon länger bekanntes (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ReH ließ sich bei 90 °C unter 250 atm CO Anfangsdruck zu hellgelblichem, diamagnetischen (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ReH(CO)<sub>2</sub> umsetzen, welches weder saure noch basische Eigenschaften aufweist.

Bei den Sechsring-Aromatenkomplexen fand sich für die Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Synthese im System CrHal<sub>3</sub>/AlHal<sub>3</sub>/Al/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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<sub>3</sub>-Überschuß auf 97–98 %. Setzt man in Spuren Mesitylen als Schrittmacher zu, so verläuft die Umsetzung bereits in siedendem Benzol am Rückfluß quantitativ. Erstes wird als primärer, bevorzugter Komplexbildner vom überschüssigen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> über AlCl<sub>3</sub> in einer Gleichgewichtsreaktion sekundär wieder verdrängt. Die Benzol-Ringe im Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> gehen nach IR-Untersuchungen von W. Lüttke (Freiburg) in eine Dreiersymmetrie mit wahrscheinlich gewelltem Ring über. Die magnetischen Eigenschaften der bisher insgesamt erhaltenen Sechsringaromatenkomplexe des Cr<sup>0,+1</sup>, Mo<sup>0,+1</sup>, W<sup>0,+1</sup>, V<sup>0,+1</sup>, Re<sup>+1</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ru<sup>+2</sup>, Os<sup>+2</sup>, Rh<sup>+3</sup> zeigen, daß das Prinzip der Erreichung oder Annäherung an eine Edelgaskonfiguration durch Einbeziehung der gesamten  $\pi$ -Elektronen in die Übergangsmetalle eine wichtige Rolle spielt.

Durch Umsetzung von Cr(CO)<sub>6</sub> mit Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> in Benzol ließ sich gemäß



ein erstes gemischtes Sechsringaromaten-metall-carbonyl im gelben, sublimierbaren, diamagnetischen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> 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 Coffein die Zahl der Mutation auf das 15fache erhöht, während andererseits Anti-Mutagene (Adenosin, Guanosin) 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<sup>6)</sup>.

### Diskussionsvorträge Anorganische Chemie

am 3. Oktober 1957

V. GUTMANN, Wien: Aus der Chemie nichtwässriger Lösungen<sup>7)</sup>.

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

<sup>6)</sup> Erscheint demnächst ausführlich in dieser Ztschr.

<sup>7)</sup> 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 tetralkylierter 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 Essigsäure-anhydrid berichtet.

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

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von Schwermetall-Wasserstoff-Verbindungen durch Umsetzung von Schwermetall-halogeniden 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-Verbindungen<sup>8)</sup>.

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 merkurierte Hydrazinium-(2+)-Ionen enthält, ließ sich wegen ihrer explosiven Eigenschaften nicht herstellen.

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

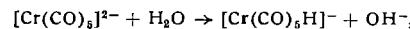
<sup>8)</sup> Vgl. auch den Vortrag in Lyon, diese Ztschr. 69, 653 [1957].

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

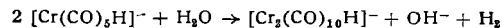
Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen, die vierbindige Stickstoff-Atome enthalten, disproportionieren in Quecksilber(II)-Stickstoff-Verbindungen und metallisches Quecksilber. Es gelang aber ein Quecksilber(I)-acetamid,  $Hg_2N(COCH_3)$ , das Ketten enthält, darzustellen.

**H. BEHRENS**, München: Über neue Chrompentacarbonyl-Verbindungen und ihre Reaktionen<sup>9)</sup> (mit W. Klek und J. Köhler).

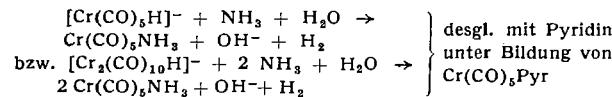
Die im Ammoniensystem durch Reduktion von  $Cr(CO)_6$  mit Alkalimetall-Lösungen darstellbaren gelben Alkalipentacarbonylchromate (-II)<sup>10, 11)</sup> werden durch Wasser zunächst zu Hydrogenpentacarbonyl-chromaten(-II) hydrolysiert,



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



Bei Verwendung wässriger Lösungen von  $NH_3$  oder Pyridin geht die Oxydation je nach Reaktionsbedingungen und  $p_H$  unter abermaliger  $H_2$ -Abgabe teilweise weiter, wobei wasserunlösliche, gelbe Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen entstehen:



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

m. 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 zerstellt wird.

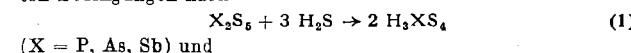
Die Pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen wurden als echte Substitutionsprodukte des  $Cr(CO)_6$  charakterisiert und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben.

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

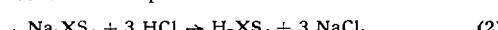
Obwohl Tetrathiophosphate, -arsenate und -antimonate schon lange bekannt sind, ist es bis jetzt noch nie gelungen, die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren wasserfrei oder wenigstens in wässriger Lösung darzustellen. Es wurden immer nur Zersetzungsprodukte gefaßt.

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



2. die Umsetzung der Natriumsalze mit wasserfreien 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 Tetrathiophosphorsäure  $H_3PS_4$ , Tetrathioarsensäure  $H_3AsS_4$  und Tetrathioantimonsäure  $H_3SbS_4$  dargestellt werden.

<sup>9)</sup> Erscheint in Kürze in Z. anorg. allg. Chem.

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

<sup>11)</sup> H. Behrens, diese Ztschr. 67, 521 [1955].

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



$\text{H}_3\text{PS}_4$  zerfällt nach Gleichung (3) oberhalb  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{AsS}_4$  oberhalb  $-90^\circ\text{C}$  und  $\text{H}_3\text{SbS}_4$  bereits oberhalb  $-105^\circ\text{C}$ .

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

Die Oxydation empfindlicher prim. und sek. Alkohole durch die Chromsäureester tertärer 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 Umsättigung verläuft praktisch momentan.

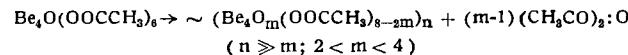
Die Versuche ergaben ferner, daß innerhalb der Fehlerrgrenzen die Reduktion des  $\text{Cr}^{6+}$  um zwei Oxydationsstufen bei Zimmertemperatur zu jedem Zeitpunkt der gebildeten Menge Aldehyd (Keton) äquivalent ist. Als einziges Cr-Produkt ließ sich eine Verbindung der Formel  $\text{H}_2\text{CrO}_3$  isolieren; das IR-Spektrum ist dem des rein anorganisch 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  $70^\circ\text{C}$  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  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$  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  $300^\circ\text{C}$  zu feinverteiltem  $\text{BeO}$ .

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 Lösungsmittelleinschlüsse werden erzielt aus Mischungen von Methanol mit Benzol oder mit Pyridin (60–100 Mol Lösungsmittel pro Mol  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ ).

L. KOLDITZ, Berlin: Austauschmessungen mit  $^{36}\text{Cl}$  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  $\text{AsF}_3$ <sup>12</sup>. 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 im Medium von der ionisierenden Strahlung erzeugten Ionendichte untersucht. Die Bestrahlungsküvetten

<sup>12</sup>) 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  $\text{Fe}^{3+}$  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.

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

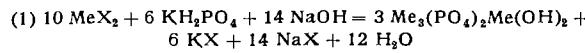
N bedeutet hierbei die Zahl der Röntgen, F die Fläche und d die Schichtdicke der Lösung in der Küvette.  $\mu$  ist der Schwächungs-,  $\tau$  der Photoabsorptionskoeffizient,  $\sigma_A$  der Compton-Rückstoßkoeffizient. Wird die Arbeit, die zur Erzeugung eines Ionenpaares in Luft notwendig ist, mit 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 Sekundärelektronenergien von 15 MeV bis 25 KV) bleibt der G-Wert, d. h. die Zahl der pro 100 eV absorbierten Energie gebildeten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, praktisch konstant bei 15,5. Bei steigender Ionendichte (abnehmender Sekundärelektronenenergie) ist ein Abfall der Ausbeute bestimmt worden.

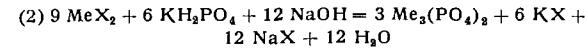
Strahlung .....	Cu	200 KV	Mo	Ag	15 MeV
Ionendichte pro $1/1000$ mm .....	83	55	40	38	6
G-Wert .....	14,7	15,7	15,1	16,0	16,0

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

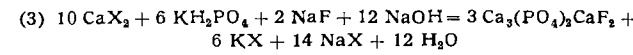
Aus je einer Bürette wurden Erdalkalisalz- und Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung in 2 l siedendes Wasser eingetropft, dessen Reaktion ständig gegen einen Indikator durch Zugabe von Natronlauge aus einer dritten Bürette neutral gehalten wurde. Die im siedenden Wasser enthaltenen Substanzmengen konnten nach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



Das Mengenverhältnis: zur Neutralisation verbrauchte Natronlauge / angewandte  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung entsprach bei Ausfällung von Calcium- und Strontiumhydrogenphosphat 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 Trigmagnesiumphosphat 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 Röphosphate 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 Außen-Elektron des  $\text{U}^{5+}$  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:  $\text{LiUO}_3$  (I),  $\text{NaUO}_3$  (II),  $\text{UCl}_6$  (III) und  $\text{UCl}_6\text{SOCl}_2$  (IV). Die beiden Uranylate gehorchen dem Curie-Weisschen Gesetz mit  $\Delta = -293^\circ\text{K}$  (I) und  $\Delta = -242^\circ\text{K}$  (II). Die berechneten magnetischen Momente  $\mu = 1,81 \text{ B.M.}$  (I) und  $1,66 \text{ B.M.}$  (II) sprechen für das Vorliegen der Konfiguration  $6d^1$  für  $\text{U}^{6+}$ . Bei den beiden Halogeniden (III und IV) ergibt sich dagegen keine lineare Abhängigkeit der  $1/\chi$ -Werte von T. Jedoch sind auch hier die  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte besser mit  $6d^1$  in Einklang zu bringen als mit  $5f^1$ . Die verhältnismäßig hohen  $\Delta$ -Werte von  $\text{LiUO}_3$  und  $\text{NaUO}_3$  weisen auf eine partielle Kopplung zwischen benachbarten  $\text{U}^{6+}$ -Ionen unter Antiparallelstellung der Spinnmomente hin.

Die Einordnung des Einzelelektrons des  $\text{U}^{6+}$  in das  $6d$ -Niveau stimmt überein mit den Ergebnissen von Messungen anderer Autoren an isoelektronischen  $\text{Th}^{3+}$ -Ionen in  $\text{ThJ}_3$  und  $\text{Np}^{6+}$ -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 AußenElektronengegenüber  $5f^1$  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  $130^\circ\text{C}$ , 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,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO und  $\text{CO}_2$  im Molverhältnis 2:1:1:3, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bircumshaw und Edwards.

#### H. KREBS und TH. LUDWIG, Bonn: Die Struktur des Polyphosphids $\text{HgPbP}_{14}$ .

Die Struktur der Polyphosphide<sup>13)</sup>  $\text{MePbP}_{14}$  mit  $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}$  oder  $\text{Hg}$  wurde mit Hilfe von röntgenographischen Patterson-Analysen und Fourier-Synthesen bestimmt. Je zwei zickzackförmig gebaute Phosphor-Ketten bilden eine Rinne, deren obere offene Seite alternierend durch  $\text{Pb}$  sowie  $\text{P}-\text{Me}-\text{P}$  geschlossen wird, so daß röhrenförmig gebaute Fadenmoleküle entstehen, die im Kristall parallel liegen. Die Me-Atome betätigen als koordinativ vierwertige Elemente noch zwei Nebenvalenzen zu Phosphor-Atomen benachbart liegender Fadenmoleküle. Ähnliche röhrenartige Gebilde kennzeichnen die Struktur des Hittorf'schen Phosphors<sup>14)</sup>.

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

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

<sup>13)</sup> H. Krebs, I. Pakulla u. G. Zürn, Z. anorg. allg. Chem. 278, 274 [1955].

<sup>14)</sup> H. Krebs u. J. Pakulla, diese Ztschr. 67, 524 [1955].

wurde das alte Problem der „allochromatischen“ Färbung von Kristallen und Mineralen durch Fremdionen experimentell erneut aufgegriffen. Es wird über  $\text{Cr}^{3+}$  als färbendes Zentralion und insbes. über die Ursachen des Rot-Grün-Farbwchsels von Kristallen mit Austausch von Al durch  $\text{Cr}^{3+}$  berichtet: Alle untersuchten, durch  $\text{Cr}^{3+}$  gefärbten Kristallarten lieferten, wie die Theorie (Beth, Hartmann) verlangt ( $\text{Cr}^{3+}$  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. Überschüßspinelle, Uwarowit, Fuchsit, Cr-Diopsid, Smaragdit, synth. Cr-Mullit,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) liegen bei  $\sim 610 \text{ m}\mu$  und  $\sim 425 \text{ m}\mu$ , die der roten Gruppe (nat. und synth. Rubin) gemessen bis  $31,2 \text{ Gew. \% } \text{Cr}_2\text{O}_3$ , nat. Mg-Al-Spinell, synth. Mg-Al-Spinell 1:1,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , K-Cr-Alaun) bei  $\sim 555 \text{ m}\mu$  und  $\sim 400 \text{ m}\mu$ .

Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um  $\text{Cr}^{3+}$ , b) aus den Polarisations-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Zentralionen und Liganden und c) aus den Abständen zwischen den letzteren gut verstehen. Hiernach ergibt sich Grünfärbung, wenn außer Al, Cr noch ein starker polarisierendes Ion im Gitter benachbart ist, wie das Si der Silicate (entsprechend Be des  $\text{Al}_3\text{BeO}_4$ ) und Rotfärbung, wenn solche starken, die  $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen kontrapolarisierenden Zentralionen fehlen oder wenn die  $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen durch Aufweitung der Tetraederlücken gar zusammengepreßt werden, wie bei Mg- und Zn-Spinell.

Damit erklärt sich der Rot-Grün-Wechsel der Komplexfarbe des  $\text{Cr}^{3+}$  in Kristallen also nicht durch die Verschiedenartigkeit der Koordination des  $\text{Cr}^{3+}$  in der 2. Sphäre (Thilo), sondern durch das Polarisationswechselspiel der beteiligten Kationen auf die  $[\text{CrO}_6]$ -Gruppierung. Mit einer solchen Deutung der Farbung durch  $\text{Cr}^{3+}$  lassen sich auch andere Eigenschaften  $\text{Cr}^{3+}$ -haltiger fester Mischsysteme besser verstehen als bisher, so die ungewöhnlichen Spannungen und Spannungsverfestigungen der Verneilirubine und ihre „Thermochromie“ (reversibler Farbwchsel rot  $\rightarrow$  grün bei Erwärmung über  $\sim 500$ – $1000^\circ\text{C}$ ) als Aufweitung der  $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen bei Erwärmung und damit Farbumschlag nach grün bzw. Kontraktion bei Abkühlung und damit Rückkehr der roten Färbung. Ein ähnlicher, durch Kontraktion bzw. Aufweitung der  $[\text{CrO}_6]$ -Gruppen bedingter Farbwchsel von rot nach grün wurde auch für die Konzentrationsreihe:  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (rot)  $\rightarrow$   $\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (schmutzigrot)  $\rightarrow$   $\text{MgO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  (grau)  $\rightarrow$   $\text{MgO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3$  (reingrün), jeweils mit 1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , gefunden. Als Versuchsgut dienen in der Mehrzahl der Fälle gezüchtete bzw. natürliche Einkristalle (Absorptionskurven), z. T. auch Pulver (Remissionskurven). Meßgerät: Beckman Spektrometer Modell DK-2 (vollautomatisch).

#### M. BŘEZINA, Prag: Katalyse der polarographischen Reduktion von Wasserstoffperoxyd durch Eisenspuren in Laugen.

In konzentrierter alkalischen Lösungen auch vom Reinheitsgrad p. a., die an der Luft polarographiert werden, entsteht zwischen der Reduktionsstufe des Sauerstoffes und der Reduktionsstufe des Wasserstoffperoxyds eine dritte Stufe. Diese Stufe wird durch die Anwesenheit von Eisen verursacht, und auf diese Weise können noch Eisenspuren von der Konzentration  $10^{-8} \text{ m/l}$  ermittelt werden. Der Eisen(III)-hydroxo-Komplex katalysiert in luftsauerstoff-haltiger Lösung die Reduktion des Wasserstoffperoxyds, so daß sich auf Kosten der Peroxyd-Stufe eine neue Welle bei positiven Potentialen bildet. Auf Grund einer modifizierten Lösung des Problems des katalytischen Stromes wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem Wasserstoffperoxyd und dem zweiwertigen Eisen in  $0,5 \text{ n KOH}$  als von der Größenordnung  $10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{l s}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  bestimmt.

#### H. SCHOLZE, Würzburg: Das Wasser in Gläsern.

Bei neueren Untersuchungen<sup>15)</sup> wurden eine Anzahl ternärer Silicatgläser hergestellt und deren IR-Spektrum von  $1\text{--}5 \mu$  vermessen. Das im Glas enthaltene Wasser liegt in zwei verschiedenen OH-Bindungszuständen vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen: „freie“ OH-Gruppen mit einer verhältnismäßig scharfen Bande bei  $2,95 \mu$  und Wasserstoff-Brücken mit einer breiten Bande bei  $3,6 \mu$ . Die Lage des Gleichgewichts ist von der Temperatur und der Glaszusammensetzung abhängig. Je mehr Trennstellen in einem Glas vorhanden sind und je geringer die Feldstärken der eingeführten Kationen sind, umso größer ist der Anteil des Wassers in den Wasserstoff-Brückenbindungen. Gläser aus dem System  $\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = (80-x)\cdot20:x$  Mol-% zeigten bei zunehmenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine Abnahme der  $3,6 \mu$ -Bande bei gleichzeitigem Ansteigen der  $2,95 \mu$ -Bande, wobei ein isosbestischer Punkt auftrat. Die Änderung des Spektrums erklärt sich aus der Art des

<sup>15)</sup> Diese Ztschr. 68, 624 [1956].

Einbaus des Al-Ions in 4er-Koordination als Netzwerkbildner, wobei die Zahl der Trennstellen abnimmt und bei gleichen molekularen Mengen an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ - und  $\text{TiO}_2$ -haltige Gläser untersucht und die Zusammenhänge zwischen IR-Spektren und Struktur analog erklärt.

H. TOLLERT, Philippsthal: 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 Temperaturnimum 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 Raoultischen Gesetzes muß die molekulare Schmelzpunktserniedrigung in Abhängigkeit vom Molenbruch zu einem Differentialquotienten  $dT/d\alpha$  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  $180^\circ$  betragen. Im 2. Fall entstehen durch das Auftreten eines oder mehrerer Eutektika eine oder mehrere zusätzliche Winkel der Schmelzpunkts- bzw. Löslichkeitskurven mit einer Winkelsumme von  $360^\circ$ . 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 Operatorenformalismen aus drei klassisch durch partielle Differentialgleichungen definierten Prinzipien deduzieren. Dieses wird zunächst nur für skalare Wellenfelder gezeigt<sup>16)</sup>, es fehlt also noch die – energetisch unwesentliche – Spinkorrektur. Diese drei Differentialgleichungen haben, physikalisch gesprochen, die Bedeutung von Nahewirkungsgesetzen und werden Pilotprinzip, Energieprinzip und Massenpunktprinzip

<sup>16)</sup> R. Hosemann u. S. N. Bagchi, Z. Physik 142, 334 [1955].

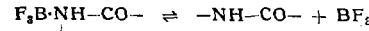
genannt. Hinzu tritt das *Einstein'sche Prinzip* der speziellen Relativitätstheorie. Es zeigt sich dann, daß im Gebiet der Atomschalen für kovalente ebenso wie für elektrovalente Bindungen allein *Lorentz-Kräfte* in Frage kommen, während eine im Atomschalentrieb zunächst fast vernachlässbare neuartige 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 Kernbindungs- kraft darstellt. Auf den Zusammenhang mit der Quantikeltheorie von K. *Fajans* wurde hingewiesen.

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

$\text{BF}_3$  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-benzoësäure nur 1 Mol  $\text{BF}_3$  anlagert, kommt es bei p-Amino-benzoësäure zu einem Molverhältnis von 2 Amino-benzoësäure zu 3  $\text{BF}_3$ . Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auf der Grundlage von Chelatisierungseffekten gedeutet.

Bei den Aminosäureestern reagiert  $\text{BF}_3$  bevorzugt mit der Amino-Gruppe. Im Falle des p-Amino-benzoësäure-äthylesters bleibt dies die einzige isolierbare Verbindung. Bei m-Stellung der Amino-Gruppe reagiert ein weiteres Mol  $\text{BF}_3$  mit der Ester-Gruppe.

Alkohol-Gruppe reagiert ein weiteres Mol  $\text{BF}_3$  mit der Ester-Gruppe. Bei den Verbindungen mit der Donatorgruppe  $-\text{NH}-\text{CO}-$  zeigt eine gleichfalls anwesende Ester-Gruppe in der Moleköl keine oder nur sehr schwache Donatorwirkung gegenüber  $\text{BF}_3$ . Die Ausdeutung der IR-Spektren ergibt, daß bei der Gruppierung  $-\text{NH}-\text{CO}-$  der Stickstoff Donatoratom ist. Die Dissoziationsenthalpie für den Vorgang



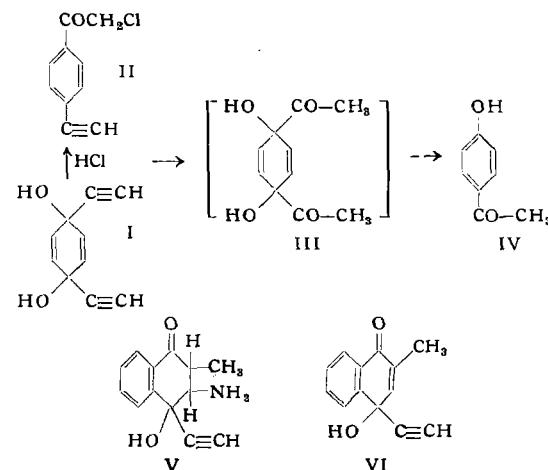
wird für die kettenförmigen Verbindungen zu rund 16 kcal/Mol bei 100 °C ermittelt, während sich bei Diketopiperazin für die erste Dissoziationsstufe  $\Delta H$  zu 24 kcal/Mol bei 100 °C ergibt.

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  $\text{NH}_3$  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-cyclohexanol-1,4 hydrieren, während mit Raney-Nickel Aromatisierung zu Hydrochinon unter Entbindung von Äthan eintritt. Im saueren 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  $\text{Hg}(\text{II})$ -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 Menadiols mit Acetylen bildet sich ein Gemisch der beiden Mono-anlagerungs-Verbindungen V und VI, von denen sich V leicht in VI überführen lässt.