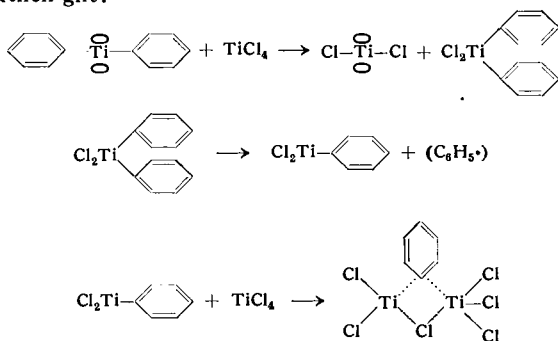


und Titan-tetrachlorid entstehenden Niederschlag beobachteten wir keine Polymerisation. In der Lösung konnten wir das Titan-bis-cyclopentadienyl-dichlorid nachweisen. Die Polymerisation scheint erst nach teilweisem Zerfall der entstehenden Titan-phenyl-Verbindungen einzusetzen; vermutlich gilt:



Im Gegensatz zu anderen Deutungsversuchen ist unsere Vorstellung von Primärschritt und Kettenwachstum eben wesentlich dadurch gekennzeichnet, daß keine ionischen oder radikalischen Zwischenprodukte, sondern „adiabatische“ Elektronenübergänge angenommen werden. Je nach der Symmetrie, die dem Komplex durch geeignete Sub-

stituenten (oder durch Einbau in ein Kristallgitter) gegeben werden kann, entstehen dann taktische oder ataktische Polymere.

Anmerkung bei der Korrektur:

Durch eine Übersichtsarbeit von J. K. Stille²⁷⁾ ist uns in der Zwischenzeit eine Arbeit von M. Julia²⁸⁾ bekannt geworden, in der — ausgehend von der Formulierung der Grignard-Reaktion nach M. S. Kharasch und O. Reinmuth — der Reaktionskomplex zwischen zwei monomeren Aluminiumalkylen und einem Äthylen als Secherring analog unserem Formelbild Schema 1, (III, 2) wiedergegeben wird. Auch wenn die Bildung dieses Reaktionskomplexes in einem aus kinetischen Gründen nicht in Frage kommenden Dreierstoß angegeben ist, wird mit seiner Formulierung — wenn auch unausgesprochen — doch auch ein im wesentlichen „adiabatischer“ Mechanismus zur Diskussion gestellt.

Wir danken M. S. Donald K. George für Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat unsere Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir danken. Der eine von uns (H. S.) dankt darüber hinaus für ein Forschungsstipendium.

Eingegangen am 23. Juni 1958

[A 891]

²⁷⁾ Chem. Reviews 58, 541 [1958], s. dort S. 574.

²⁸⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 245, 70 [1957].

Analytisch-technische Untersuchungen

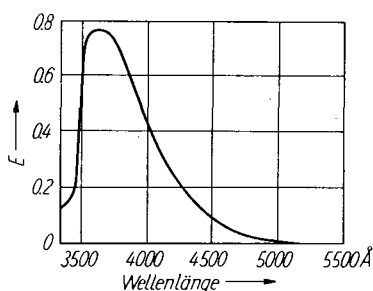
Photometrische Bestimmung des Titans

Von Dr. MAX ZIEGLER, Prof. Dr. O. GLEMSER und Dipl.-Chem. A. von BAECKMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Es wird eine Vorschrift zur photometrischen Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributylammonium-titan-sulfosalicylat gegeben. Das Verfahren läßt sich für die Untersuchung von Stählen, Leichtmetall-Legierungen, Gesteinen und Gläsern auch mit sehr geringen Titan-Gehalten anwenden.

Die Extrahierbarkeit des Titans als Tributylammonium-titan-sulfosalicylat mit Chloroform erlaubt die photometrische Bestimmung von Titan-Salz neben beträchtlichen Mengen anderer Ionen¹⁾. Die gelbe Titan-Verbindung, deren Spektrum in Abb. 1 wiedergegeben ist, zeigt eine Farbkonzanz von mehreren Wochen. Die Farbintensität der



[A 883.1]

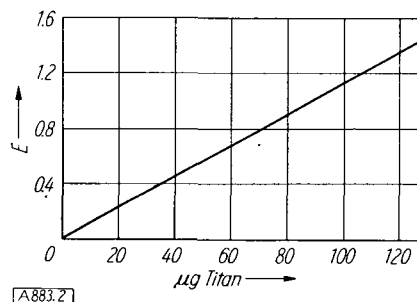
Abb. 1

Spektrum des Tributylammonium-titan-sulfosalicylats in Chloroform

Titan-Verbindung in Chloroform gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz (s. Abb. 2). Da die Extraktion auch noch bei Verdünnungen $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:10000000$ zu 99% und mehr leicht gelingt, liegt es in Anbetracht der erzielbaren Spezifitäten¹⁾ nahe, das Verfahren zur Untersuchung der verschiedensten Materialien anzuwenden. Gestört wird die

¹⁾ M. Ziegler, O. Glemser u. A. v. Baekmann, Z. analyt. Chem. 160, 324 [1958].

Reaktion durch Eisen(III)-salze und durch Molybdate. Erstere können jedoch zu Eisen(II)-salzen reduziert werden, die die Reaktion nicht beeinflussen. Molybdate bilden



[A 883.2]

Abb. 2

Eichkurve für die Bestimmung von Titan bei 400 mμ. Schichtdicke 10 mm

mit Thioglykolsäure ein gelbes Reaktionsprodukt, das nach Zusatz von Tributylammonium-Salz mittels Methylchlorid oder Chloroform aus der wäßrigen Phase extrahiert und so entfernt werden kann.

Reagentien:

- 10proz. wäßrige Lösung von Sulfosalicylsäure
- 20proz. wäßrige Lösung von Natriumhydrogensulfat
- 20proz. wäßrige Lösung von Natriumthiosulfat
- Acetatpuffer-Lösung $\text{pH} = 4,1$
 $\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g Natriumacetat p. a.} \\ 200 \text{ ml Eisessig p. a.} \end{array} \right\} \text{gelöst in 750 ml Wasser}$

5. Tributylammoniumacetat-Lösung²⁾:

100 ml Tri-n-butylamin werden unter Kühlung mit verd. Essigsäure, die 170 ml CH_3COOH enthält, in mehreren Schritten neutralisiert. Es ist erforderlich, die Acetat-Lösung mit Aktivkohle zu reinigen. Es wird nur farbloses, durch Destillation gereinigtes Amin benutzt.

6. 4proz. wäßrige Thioglykolsäure.

7. Chloroform p.a./Merck Nr. 2445 (Alkohol-Gehalt 1 %).

Arbeitsvorschrift für die Untersuchung neben Eisen-(III)-salz und Molybdat:

25 ml der nicht zu stark sauren Probelösung, die 0,5 g Eisen als Eisen-(III)-salz und 2 mg Molybdän als Molybdat bzw. Molybdänsäure enthalten können, werden mit 2,5 ml Sulfosalicylsäure-Lösung, 2 ml Natriumthiosulfat-Lösung und 10 ml Natriumhydrogensulfat-Lösung vermischt und bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Bei Eisengehalten bis zum Verhältnis $\text{Fe}:\text{Ti} = 50:1$ braucht das Eisen(III)-salz nicht reduziert zu werden. Man kühlt mit Wasser auf 40 bis 50 °C, setzt noch 2 ml Natriumthiosulfat-Lösung zu und läßt dann die Lösung erkalten. Zur folgenden Extraktion des Molybdäns gibt man zu der Lösung im Schütteltrichter (mit kurzem Rohransatz) 5 ml Thioglykolsäure und schüttelt zweimal mit je 10 ml Methylenchlorid sowie einmal mit 10 ml Chloroform aus. Diese nichtwäßrigen Phasen, die das Molybdän enthalten, können verworfen werden. Sie lassen sich für eine photometrische Bestimmung des Molybdäns verwenden, über die demnächst berichtet wird. Bei Mo-Gehalten bis zum Verhältnis $\text{Mo}:\text{Ti} = 1:1$ kann auf die Extraktion verzichtet werden. Zur Extraktion des Titans fügt man zur wäßrigen Phase 5 ml Sulfosalicylsäure-Lösung, puffert mit Natriumacetat auf pH 3,5 bis 4 ab, setzt 10 ml Tributylammoniumacetat hinzu, extrahiert mit 8 ml Chloroform und trennt

²⁾ Lieferbar durch Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

dieses ab. Nach erneutem Zusatz von 5 ml Tributylammoniumacetat-Lösung extrahiert man mit 6 ml Chloroform, trennt ab und spült mit 4 bis 5 ml des Extraktionsmittels nach. Die vereinigten Extrakte werden auf 20 ml aufgefüllt und bei 400 m μ gemessen.

Diese Bestimmung für Titan eignet sich für die Untersuchung von Stählen mit einem Verhältnis von $\text{Mo}:\text{Ti}$ bis zu 50:1. Das Untersuchungsmaterial wird am besten in konz. Salpetersäure unter Zusatz von konz. Salzsäure gelöst. Die Säuren raucht man mit wenig konz. Schwefelsäure ab und nimmt den Rückstand mit etwas Sulfosalicylsäure-Lösung (Verhinderung der Hydrolyse von Titanyl-Salz) und Wasser auf. In Tabelle 1 sind Analysendaten für die Untersuchung mehrerer Stähle des „National Bureau of Standards“ wiedergegeben.

Eine stärkere Streuung der Titan-Werte (wie bei der Benutzung anderer Bestimmungsmethoden) tritt nicht auf.

Leichtmetall-Legierungen werden nach dem Lösen in Salpetersäure/Salzsäure wie bei der Stahlanalyse und nach Reduktion der vorhandenen geringen Menge an Eisen-(III)-salz mit entsprechenden Mengen der dort benutzten Reduktionsmittel untersucht. Mit der Anwesenheit von Molybdän ist hier nicht zu rechnen. Bei der Untersuchung von Reinstaluminium braucht nicht reduziert zu werden. Von diesem Material wurde eine Einwaage von 2,5 g analysiert (siehe Tabelle 2).

Materialien	% Mn	% P	% S	% Si	% Cu	% Ni	% Cr	% V	% Mo	% As	% Fe	% Co	Gegeb. Ti-Geh. %	Eig. Werte	% Ti and. Autoren (Cupferron)
Gußeisen Nr. 6f	0,50	0,53	0,105	1,85	0,26	0,060	0,44	0,033	0,009		Rest		0,064	0,062 0,062	—
Gußeisen Nr. 7f	0,44	0,88	0,077	1,88	0,021	0,009	0,015	0,047	0,003		Rest		0,061	0,061 0,062	—
Gußeisen Nr. 4 H	0,840	0,124	0,070	1,34	0,243	0,065	0,117	0,011	0,017	0,015	Rest		0,024 (Mittel)	0,026 0,026 0,027 0,027	0,021–0,027
Widerstandslegierg. (77 Ni; 20 Cr) Nr. 16g	0,073			1,42	0,015	77,26	20,26	0,018			0,54	0,19	0,006 (Mittel)	0,0065 0,0065	0,005–0,009

Tabelle 1
Analysendaten von Stählen und Schwermetall-Legierungen

Material	% Al	% Mg	% Cu	% Ni	% Si	% Mn	% Fe	% Zn	% Ti gegeben. gef.	
Standard-Legierg. Dujardin Nr. 15/2	Hauptbestandteil	1,570	4,160	2,060	0,280	4,160	0,390		0,013	0,012 0,012
Dujardin Nr. 6/2	Hauptbestandteil	—	0,79	—	12,49	0,41	0,47		0,12	0,10 0,10 0,10
SiAlumin	Hauptbestandteil	0,12	0,01	—	13,18	0,34	0,35	0,04	0,05	0,048 0,048
Reinst-Al Merck Nr. 1058	99,99	Nicht bestimmt					0,0064			0,0008

Tabelle 2
Analysendaten von Leichtmetall-Legierungen

Material	% SiO_2	% Na_2O	% CaO	% K_2O	% As_2O_3	% Sb_2O_3	% Fe_3O_4	% TiO_2 Mit H_2O_2 best. Eig. Best.	
Feldspat	Nicht untersucht							0,21 (Mittel)	0,21 0,22
Feldspat	Nicht untersucht							0,10–0,17 (Mittel 0,135)	0,14 0,14
Biotit	Nicht untersucht							3,76	3,75
Glas	72,12	9,22	7,96	5,78	0,168	0,24	4,34	0,15	0,150 0,155

Tabelle 3
Analysendaten von Gesteinen und Glas

Gesteine und Gläser, die nach dem Verfahren untersucht werden, löst man nach sorgfältigem Pulverisieren in Flußsäure/Schwefelsäure und raucht die Flußsäure ab. Den Rückstand schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf. Zum Lösen der Schmelze benutzt man Wasser, dem 1 bis 2 ml Sulfosalicylsäure-Lösung zugesetzt ist. In diesem Fall kann man ohne Gefahr der Hydrolyse des Titan-Salzes in der Siedehitze auflösen. Auch hier ist nur mit der Anwesenheit

von geringen Mengen an Eisen(III)-Salz zu rechnen. Aus den Analysendaten ist zu ersehen, daß Titan-Werte gefunden werden, die nur geringen Schwankungen unterworfen sind (siehe Tabelle 3).

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danken wir verbindlichst für Unterstützung.

Eingegangen am 2. Mai 1958 [A 883]

Zuschriften

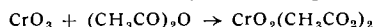
Chromylacetat — eine neue Chromyl-Verbindung

Von Dr. HANS-LUDWIG KRAUSS

Anorganisch-Chemisches Institut der T.H. München

Von den Chromyl-Verbindungen der allgem. Formel CrO_2X_2 wurden bisher die Glieder mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{OCN}$ und SCN untersucht¹⁾.

Es gelang uns nun, das Chromylacetat, $\text{CrO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, als Prototyp der Anhydride der hypothetischen Säure H_2CrO_4 mit organischen Säuren darzustellen²⁾. Darstellung:



Entsprechend der Oxydierbarkeit des organischen Restes ist die Verbindung verhältnismäßig leicht zersetzlich, aber im Gegensatz zum Chromylbromid³⁾ rein darstellbar.

5,0 g CrO_3 ⁴⁾ (= 0,05 Mol) werden mit 2,0 g Acetanhydrid⁴⁾ (= 0,02 Mol) und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht 5 h bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die entstandene tiefrote Lösung wird unter den genannten Bedingungen durch Filtrieren von überschüssigem CrO_3 getrennt und in eine Hochvakuumapparatur übergeführt. In der üblichen Weise zieht man zunächst das Verdünnungsmittel und nicht umgesetztes Acetanhydrid im Hochvakuum ab, wobei die allmählich zäher werdende Flüssigkeit nicht über 20 °C erhitzt werden darf. Mit den letzten Anteilen Acetanhydrid geht bereits etwas rotes Chromylacetat über. Dessen Hauptmenge wird in einer besonderen Falle aufgefangen und unter Abtrennung des Vorkondensats nochmals umkondensiert. Ausbeute 0,6 g = 15 % d. Th., bezogen auf Acetanhydrid.

Eigenschaften: Grobe, tiefrote Kristalle, die bei 30,5 °C zersetzt zu einer schwarzroten Flüssigkeit schmelzen; löslich in allen inerten organischen Lösungsmitteln; in CCl_4 Absorptions-Maxima bei 283 und 400 μm ⁵⁾. Die Verbindung raucht an der Luft unter Abscheidung gelbroter, fester Hydrolyseprodukte.

Herrn Prof. Dr. W. Hieber bin ich für großzügige Unterstützung und reges Interesse zu tiefem Dank verpflichtet; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung einer wertvollen Sachbeihilfe.

Eingegangen am 15. Juli 1958 [Z 645]

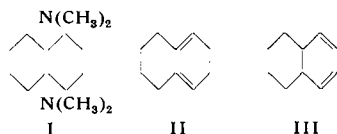
¹⁾ W. H. Hartford u. M. Darrin, Chem. Reviews 58, 1 [1958]. — ²⁾ Die Angaben von H. S. Fry, J. Amer. chem. Soc. 33, 697 [1911], über ein nicht isoliertes „Chromylacetat“ treffen auf die jetzt isolierte Verbindung nicht zu. — ³⁾ H. Zellner, Mh. Chem. 80, 317 [1949]. — ⁴⁾ Jeweils „pro analysi“, Acetanhydrid außerdem „homologenfrei“. — ⁵⁾ Gemessen mit Beckman DK 2.

Valenzisomerisierungen bei Cyclodeka-polyenen

Von Prof. C. A. GROB und P. SCHIESS

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

Bei der Einführung mehrerer Doppelbindungen in Cyclodekan entstehen Systeme mit beträchtlicher, an Molekelmodellen feststellbarer Spannung, welche ungewöhnliche Reaktionsbereitschaft erwarten lassen. So bestand das Reaktionsprodukt der N-Oxyd-Eliminierung¹⁾ der cis- und trans-Form von I bei 120–150 °C zu



über 40 % aus trans-1,2-Divinyl-cyclohexan (III), dessen Bildung sich am besten durch Valenzisomerisierung des primär entstandenen, gespannten 1,5-Diens II erklären läßt. Daneben entstand ein Gemisch von Cyclodeka-1,6-dienen, welches bei Hydrierung

Cyclodekan ergab. Einen ähnlichen Verlauf nahm der Hofmannsche Abbau der bis-quaternären Salze von I²⁾.

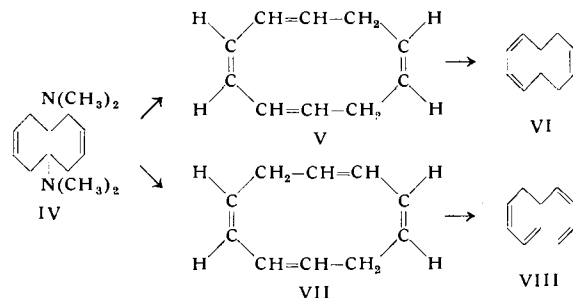
Bei der entspr. Eliminierung des bis-N-Oxyds bzw. des bis-quaternären Salzes des ungesättigten 1,6-trans-Diamins IV bei 120–150 °C wurde ein Olefingemisch der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ erhalten, das sich erst nach der Hydrierung durch Gaschromatographie auftrennen ließ:

Hydrierte Eliminierungsprodukte in Prozenten aus

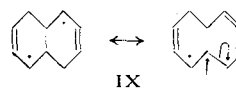
	N-Oxyd	quat. Salz
cis-Dekalin	4	59
trans-Dekalin	66	10
n-Butylcyclohexan	14	4
n-Butylbenzol	4	20
Cyclodekan	3	<1
Wachs $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	10	6

Analoge Abbaureaktionen mit dem 1,6-cis-Diamin IV lieferten Produkte mit annähernd gleicher Zusammensetzung. Es wurde kein Hinweis für einen transannularen Verlauf der Eliminierungsreaktionen erhalten.

Die Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß die primär zu erwartenden Tetraene V und VII unter den Bedingungen der Abbaureaktionen in die valenzisomeren Verbindungen VI und VIII übergehen. cis- und trans-Dekalin wären demnach durch Hydrierung der entspr. Isomeren von VI, n-Butylcyclohexan und n-



Butylbenzol durch Hydrierung bzw. Isomerisierung von VIII entstanden. Der Übergang von V in VI entspricht einer bekannten Art von Valenzisomerie^{3, 4)}. Die Bildung von VIII aus VII läßt sich am besten unter Annahme des mesomeren Zwischenproduktes IX formulieren. Als 1,4-Diradikal kann letzteres eine Homolyse der mittleren Bindung erleiden⁵⁾.



Modelle zeigen, daß in II, V und VII die trigonalen Kohlenstoffatome 1 und 6 stark aufeinander gepreßt sind, was zur Ausbildung einer σ -Bindung führen dürfte. Die Folgereaktionen zu III, VI und VIII erlauben ein Ausweichen zu weniger gespannten Systemen.

Eingegangen am 10. Juli 1958 [Z 639]

¹⁾ A. C. Cope u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 71, 3929 [1949], 75, 3212 [1953]. — ²⁾ Vgl. W. Hüchel, A. Gercke u. A. Gross, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 563 [1933]; Pl. A. Plattner u. J. Hulstkamp, Helv. chim. Acta 27, 220 [1944]. Diese Autoren führten den gleichen Abbau bei ca. 100 °C im Hochvakuum aus, wobei offenbar kein III gefunden wurde. — ³⁾ Da kein Gleichgewicht vorliegt, wäre die in anderen Fällen berechnete Bezeichnung „Valenztautomerie“ unangebracht. — ⁴⁾ A. C. Cope u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952]. — ⁵⁾ R. Criegee, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 665 [1935].