

Die Daten der Reaktion $n \text{WO}_3\text{fest} + n \text{H}_2\text{Ogas} \rightleftharpoons n \text{WO}_2(\text{OH})_2\text{gas}$ wurden zwischen 900 und 1100 °C neu bestimmt zu

$$\begin{array}{ll} K_p^{900} \text{ °C} = 4,7 \cdot 10^{-4} & K_p^{1000} \text{ °C} = 1,7 \cdot 10^{-3} \\ K_p^{850} \text{ °C} = 9,3 \cdot 10^{-4} & K_p^{1050} \text{ °C} = 3,3 \cdot 10^{-3} \\ K_p^{1100} \text{ °C} = 5,5 \cdot 10^{-3} & \end{array}$$

Die Reaktionsenthalpie und -entropie der heterogenen Reaktion wurden gemessen zu $\Delta H = 43,7 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = 18,5 \text{ Cl/Mol}$. Die Werte für die analoge homogene Reaktion berechnen sich zu $\Delta H = -54,3 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S = -38,5 \text{ Cl/Mol}$.

Es konnte gezeigt werden, daß TeO_2 oberhalb 600 °C sich mit Wasserdampf in entsprechender Weise umsetzt.

$$K_p^{600} \text{ °C} = 6,7 \cdot 10^{-5}; \quad K_p^{850} \text{ °C} = 1,7 \cdot 10^{-4}; \quad K_p^{700} \text{ °C} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

Im gemessenen Temperaturbereich folgt für die heterogene Reaktion: $\Delta H = 31,6 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = 25,0 \text{ Cl/Mol}$. Für die homogene Reaktion berechnet sich: $\Delta H = -23,8 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta S = -23,8 \text{ Cl/Mol}$.

Aus Transportversuchen am MoO_3 geht hervor, daß auch dieses Oxyd oberhalb 600 °C in der oben angegebenen Weise reagiert. Die thermochemischen Daten dieser Reaktion werden zur Zeit ermittelt.

Auf Grund der Reaktionsenthalpien der homogenen Reaktionen^{2, 4, 5)} kann das Produkt kein Hydrat sein, sondern muß als gasförmiges Hydroxyd vorliegen. [VB 372]

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

am 18. Juli 1960 in Tübingen

T. H. FÖRSTER, Stuttgart: *Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens*.

Vor einigen Jahren ist über einen Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens berichtet worden⁶⁾, der in den verschiedensten Lösungsmitteln an Stelle der sonst allgemein auftretenden Konzentrationslöschung zu beobachten ist. Er wurde durch die Bildung fluoreszenzfähiger Dimerer gedeutet, die nur im angeregten Zustand existenzfähig sind und aus je einem angeregten und einem unangeregten Pyrenmolekül entstehen.

Von E. Döller ist jetzt in unserem Institut dieser Konzentrationsumschlag in Paraffinöl bis zu höheren Temperaturen verfolgt worden, wo die Dimeren unter Bildung angeregter Monomerer wieder dissoziieren. Unter Berücksichtigung der Temperaturlösung wurden die Aktivierungsenergien der Assoziation und der Dissoziation in diesem Lösungsmittel zu 6,5 bzw. 15,5 kcal/mol ermittelt, woraus sich eine Bildungsenthalpie des angeregten Dimeren von -9,0 kcal/Mol ergibt. Untersuchungen an substituierten

⁶⁾ Th. Förster u. K. Kasper, Z. Elektrochem. 59, 976 [1955].

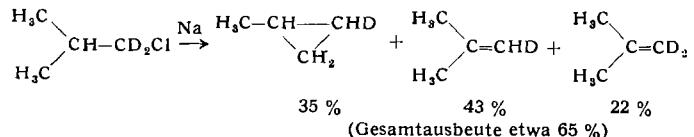
Pyrenen, bei denen der Konzentrationsumschlag ebenfalls mehr oder weniger deutlich auftritt, gestatten Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse des angeregten Dimeren. Die Bindung beruht hiernach auf der starken Resonanzwechselwirkung zwischen den $^1\text{L}_a$ -Zuständen, die bei Pyren nur wenig oberhalb der tieferen $^1\text{L}_b$ -Anregungszustände liegen. Das Auftreten der Fluoreszenz der Dimeren beruht ferner auf dem außerordentlich großen Unterschied der Oszillatorenstärken der $^1\text{L}_a$ - und $^1\text{L}_b$ -Übergänge von Pyren. Beobachtungen an anderen Aromaten deuten darauf hin, daß auch bei der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz und bei gewissen photochemischen Reaktionen ähnliche Anregungszustände von Dimeren beteiligt sind. [VB 369]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 21. Juli 1960 in Mainz

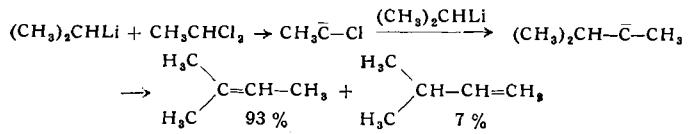
W. KIRMSE, Mainz: *Neues über Carbene*.

Die Umsetzung primärer Alkylchloride mit Na oder K (nicht Li) liefert Alkyl-cyclopropane, neben gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Mit Isobutylchlorid, dessen α -Wasserstoff durch Tritium oder Deuterium ersetzt war, zeigte sich, daß Methyl-cyclopropan ausschließlich durch α -Eliminierung und Einschiebung des Carbens zwischen die $\gamma\text{-C-H}$ -Bindungen entsteht. Bei der Bildung von Isobutenen konkurrieren α -Eliminierung (gefolgt von Hydridverschiebung) und β -Eliminierung:



Der Isotopeneffekt der α -Eliminierung ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,9 \pm 0,2$) ist wesentlich kleiner als jener der β -Eliminierung (etwa 15). Ausgehend von (-)-1-Chlor-2-methylbutan wurde neben 2-Methylbuten-1 und Äthyl-cyclopropan optisch aktives trans-1,2-Dimethylecylopropan erhalten (mit bemerkenswert hohem $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -45 \pm 2^\circ$).

Bei sek. Alkylchloriden steht auch mit Na und K die β -Eliminierung im Vordergrund. Dialkylcarbene sind jedoch, wie Alkylcarbene, aus Li-alkylen und gem. Dichloriden zugänglich, z. B.:



Bei diesen Reaktionen entsteht nur wenig Vinylchlorid, und zwar durch β -Eliminierung (Versuche mit 1-Deutero-1,1-dichloräthan). Methylchlorcarben ist also nicht zur Hydridverschiebung befähigt. [VB 366]

Rundschau

pH-Messungen bei tiefen Temperaturen (bis herunter zu -30 °C) gelangen L. van den Berg. Als Bezugselektrode wird eine Kalomelektrode verwendet, die an Stelle der wässrigen KCl -Lösung eine gesättigte Lösung von KCl in einem Gemisch von 40–60 Gewichtsteilen Wasser mit 60–40 Gewichtsteilen Glycerin oder Äthylenglykol enthält. Das Potential solcher Kalomelektroden unterscheidet sich zwischen -10 und +40 °C nicht sehr vom Potential der üblichen Kalomelektrode. Auch unterhalb -10 °C, war das Potential über längere Zeit konstant und reproduzierbar. Die aus einem pH-empfindlichen Glas hergestellten Elektroden enthalten an Stelle einer Pufferlösung Quecksilber. Wegen der erheblichen Zunahme des Widerstandes der Glasmembran mit abnehmender Temperatur muß die Oberfläche der Elektrode auf etwa 10 cm^2 vergrößert werden, wenn bei -25 bis -30 °C gemessen werden soll, während oberhalb -10 °C eine Elektrodenoberfläche von etwa 0,9 cm^2 genügt. (Analytic. Chem. 32, 628 [1960]). —Bd. (Rd 390)

Maßanalytische Bestimmungen in Salzsämlzen mit Salzsämlzen als Maßflüssigkeit lassen sich thermometrisch indizieren, wie J. Jordan und Mitarbb. fanden. Am Beispiel der Titration von 10^{-2} M bis 10^{-8} M Alkalichlorid-Lösungen in einer Alkalinitrat-Schmelze (Eutektikum $\text{KNO}_3-\text{LiNO}_3$, $F_p 132^\circ\text{C}$) mit etwa 1 M AgNO_3 -Lösungen in der gleichen Alkalinitrat-Schmelze wird gezeigt, daß der Wärmeeffekt solcher Umsetzungen unter adiabatischen Bedingungen ausreicht, um mit Hilfe eines Thermistors den Äquivalenzpunkt der AgCl -Bildung mit annehmbarer Genauigkeit zu ermitteln (mittlerer Fehler des Mittels: 2%). Die beschriebene

Apparatur gestattet es auch, Reaktionswärmen, die Löslichkeit der ausgefällten Salze in Salzsämlzen und Solvatationseffekte in Salzsämlzen zu untersuchen. (Analytic. Chem. 32, 651 [1960]). —Bd. (Rd 391)

Strahlungsalter von Eisenmeteoriten. O. A. Schaeffer und D. E. Fisher berichten über die Edelgasgehalte und deren Nuklid-Verhältnisse in 19 Eisenmeteoriten. Die Nuklide bilden sich durch Kernreaktionen, die durch energiereiche kosmische Strahlungspartikel ausgelöst werden. Man darf annehmen, daß die Strahlung über Raum und Zeit konstant ist. Die Konzentration der Nuklide im Meteoriten hängt von der Eindringtiefe der kosmischen Strahlung ab. Aus dem Verhältnis der Bildungsrate eines Radionuklids zur Menge eines stabilen Tochterkernes (Edelgas) läßt sich ein „Strahlungsalter“ ableiten. Da das aber oft auf technische Schwierigkeiten stößt, wurde daran gedacht, die Produktionsraten aus den massenspektrometrisch gemessenen Edelgas-Isotopen-Verhältnissen zu gewinnen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß z. B. He auch durch niedrig-energetische (sekundäre) kosmische Partikel gebildet wird, während z. B. Ne-Kerne nur durch energiereiche Kernreaktionen entstehen. Die Bildungsrate von ^3He kann nach diesen Überlegungen gleich dem Mengenverhältnis mal dem Verhältnis der Wirkungsquerschnitte gesetzt werden: $(^3\text{He}/^{38}\text{Ar}) \cdot (\sigma^{38}\text{Ar}/\sigma^{39}\text{Ar})$. Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte läßt sich durch Beschuß von Eisen mit hoch-energetischen Protonen bestimmen; dieses Verhältnis erwies sich als relativ wenig abhängig von der Energie und der Eindringtiefe. Aus den