

GDCh-Ortsverband Kiel

am 19. Dezember 1960

WILHELM MAIER, Freiburg/Brsg.: *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen über Struktur und innere Beweglichkeit von Molekülen.*

Dimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, enthält zwei behindert drehbare Methylgruppen. Das Behinderungspotential für die Drehung einer Methylgruppe um ihre Symmetrieachse (Drehwinkel α) kann in erster Näherung mit $V = (1 - \cos 3\alpha)V_1/2$ angesetzt werden. Wenn V_1 genügend groß ist ($> 1 \text{ kcal/Mol}$), existieren für jede Methylgruppe drei energetisch gleichwertige Stellungen mit ausreichender mittlerer Lebensdauer, in denen sie Torsionsschwingungen verschieden Anregungsgrades ausführen kann. Bei extrem hohen Anregungen entstehen (behinderte) innere Rotationen. Die Theorie zeigt, daß die Rotationsübergänge des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ durch die Wechselwirkungen dieser inneren Drehbewegungen mit der Gesamtrotation des Moleküls in vier Linien aufspalten müssen. Zwei derselben sind allerdings nahezu frequenzgleich, so daß in praxi Linientriplets beobachtet werden.

Um diese Linientriplets vollständig auflösen zu können, mußte der Mikrowellenspektrograph des Freiburger Instituts durch Frequenzstabilisation der Strahlungsquellen (Carcinotrons) und Verwendung einer auf -80°C gekühlten Absorptionszelle von 5 m Länge verbessert werden. Er überdeckt jetzt den Spektralbereich von 8 GHz bis 37 GHz ($1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hertz}$) mit einer Frequenzmarkengenaugigkeit von $\pm 1 \text{ kHz}$. Die hohe Empfindlichkeit erlaubt es, mit einem Gasdruck von nur 10^{-3} mm Hg zu arbeiten. Die Halbwertsbreiten der Linien sind dementsprechend gering, so daß die Linienmaxima auf ± 5 bis $\pm 10 \text{ kHz}$ genau gemessen werden können und das effektive Auflösungsvermögen etwa 300000 beträgt.

Für die Bestimmung der Molekülstrukturparameter (Bindungsabstände und -winkel) beschränkt man sich auf Rotationsübergänge niederer Rotationsquantenzahl J , um die bei höheren Rotationsenergien durch die Zentrifugalverzerrung entstehenden Fehler zu vermeiden. Es gelang, alle Rotationsübergänge mit $J \leq 2$ für das Isotop $(\text{CH}_3)_2^{32}\text{S}$ und mehrere Übergänge des Isotops $(\text{CH}_3)_2^{34}\text{S}$ zu registrieren und ihre Triplettstruktur aufzulösen. Eine erste Analyse des Spektrums ergab folgende (vorläufigen) Werte: Abstand S—C = $1,809 \pm 0,005 \text{ \AA}$; Abstand C—H = $1,083 \pm 0,01 \text{ \AA}$; Winkel CSC = $98^\circ 58' \pm 20'$; $V_1 = 2,09 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol}$. Für

den Winkel HCH ist hierbei der Tetraederwinkel angenommen worden. Die vollständige Analyse des Spektrums wird auch diesen Winkel liefern und geringfügige Änderungen an den oben mitgeteilten Werten bringen. [VB 417]

GDCh-Ortsverband Freiburg/Südbaden

Freiburg/Br. am 2. Dezember 1960

H. SPITZY, Bad Hall (Österreich): *Radiometrische Titrationen.*

Die Verwendung radioaktiver Reagenzien ermöglicht es, den Verlauf und Endpunkt bestimmter Titrationen frei von subjektiven Einflüssen zu bestimmen.

1. Die radiometrische Fällungstitration. Das zu bestimmende Element wird gefällt und der Reaktionsverlauf durch Messung der Radioaktivität im Flüssigkeitsüberstand festgehalten. Markierung des zu bestimmenden Elementes oder des Titrationsmittels.

2. Die extraktive radiometrische Titration. Das in wäßriger Lösung zu bestimmende Element wird z. B. mit einem Komplexbildner titriert und das Reaktionsprodukt laufend in ein organisches Lösungsmittel extrahiert (Indikatormethode: z. B. Zn(^{65}Zn)-Titration mit Dithizon); Aktivitätsmessung in der wäßrigen Phase.

3. Titrationen mit Hilfe eines schwer löslichen radioaktiven Indikators. Z. B. Zn-Bestimmung mit Komplexon III in Gegenwart von $^{110}\text{AgJO}_3$ -Niederschlag (Aktivitätsmessung im Flüssigkeitsüberstand).

Das Titrationsmittel wird bei allen Verfahren schrittweise zugegeben. Die Kurven sind denen von Leitfähigkeitstitrationen sehr ähnlich.

Verfahren 1 ist auf die Erfassung von Milligrammengen beschränkt und experimentell mit einigen Schwierigkeiten (u. a. Abtrennung und Löslichkeit des Niederschlages) verbunden. Es ist besonders für Fällungen in trüben und farbigen Lösungen sowie organischen Lösungsmitteln geeignet. Für Methode 2 wurde ein Meßkopf in Verbindung mit einer automatischen Ablaufsperrre zur Phasentrennung entwickelt, der die Aktivität der gesamten wäßrigen Phase zu messen erlaubt. Co, Cu, Zn, Pd, Ag, Hg wurden mit Dithizon bestimmt. Vorteile gegenüber der klassischen Ausführungsform sind: Wegfall einer Indikatorkorrektur und Leistungssteigerung um 1 bis 2 Zehnerpotenzen bis zur Erfassung von Submikrogrammengen bei geringerer Standardabweichung. Die Untersuchungen zu 3 sind in den Anfängen, die Methode erscheint für die Automation besonders geeignet. [VB 414]

Rundschau

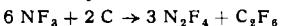
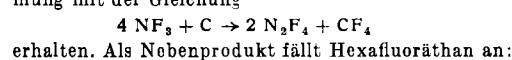
Die Synthese von Ferrocen-Derivaten mittels bor- und halogen-substituierter Ferrocene beschreiben **A. N. Nesmejanow, W. A. Ssasonowa** und **V. N. Drosd**. Läßt man Lithium- und Dilithiumferrocen auf Borsäure-n-butylester einwirken und behandelt anschließend mit H_2SO_4 , so erhält man Ferrocenylborsäure (I) und Ferrocenyl-(1,1')-diborsäure (II). I gibt mit einer wäßrigen CuCl_2 -Lösung Chlorferrocen (IIIa), mit CuBr_2 Bromferrocen (IIIb). Analog liefert II 1,1'-Dichlor- (IVa) bzw. -dibromferrocen (IVb). IIIb reagiert mit Kupfer-phthalimid zu N-Ferrocenylphthalimid (V), das mit Hydrazinhydrat Ferrocenylamin (VI) ergibt. Cyanferrocen (VII) wurde aus IIIb und CuCN erhalten. Kupfer(II)-acetat lieferte mit IIIa, IIIb oder I Acetoxyferrocen (VIII), dessen alkalische Verseifung Hydroxyferrocen (IX) ergab. Analog konnte aus II oder IVb und Kupfer(II)-acetat 1,1'-Diacetoxyferrocen (X) und daraus durch Hydrolyse 1,1'-Dihydroxyferrocen (XI)



- I: $\text{X} = -\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{Y} = \text{H}$; II: $\text{X} = \text{Y} = -\text{B}(\text{OH})_2$;
 III: $\text{X} = \text{Hal}$, $\text{Y} = \text{H}$; IV: $\text{X} = \text{Y} = \text{Hal}$;
 V: $\text{X} = -\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}-$, $\text{Y} = \text{H}$; VI: $\text{X} = -\text{NH}_2$, $\text{Y} = \text{H}$
 VII: $\text{X} = -\text{CN}$, $\text{Y} = \text{H}$; VIII: $\text{X} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{H}$;
 IX: $\text{X} = -\text{OH}$, $\text{Y} = \text{H}$; X: $\text{X} = \text{Y} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$;
 XI: $\text{X} = \text{Y} = -\text{OH}$; XII: $\text{X} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{Y} = \text{H}$;
 XIV: $\text{X} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$; XIV: $\text{X} = -\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, $\text{Y} = \text{H}$.

dargestellt werden. IX und XI lassen sich nach Schotten-Baumann acylieren und nach Freudenberg alkylieren; mit Chloressigsäure in alkalischerem Medium entstanden Ferrocenyl-oxyessigsäure (XII) bzw. Ferrocenyl-(1,1')-di-oxyessigsäure (XIII). Diferrocenyl (XIV) erhält man durch Oxydation von I mit ammoniakalischer Silberlösung. (Chem. Ber. 93, 2717 [1960]). —Ko. (Rd 555)

Tetrafluorhydrazin, N_2F_4 , wurde von **J. R. Gould** und **R. A. Smith** in guter Ausbeute durch Einwirken von NF_3 auf Kohle erhalten. Bei von 400 bis 500°C und bei Kontaktzeiten unter 5 sec wurde N_2F_4 in 75-proz. Ausbeute in annähernder Übereinstimmung mit der Gleichung



Oberhalb der optimalen Reaktionstemperatur sinkt die Ausbeute infolge der Konkurrenzreaktion ab.



(Meeting Amer. chem. Soc., Div. Ind. Engng. Chem., Sept. 1960, S. 7 M, Nr. 21). —H. (Rd 495)

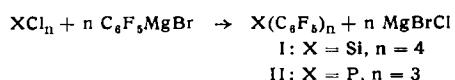
Salzschmelzen als flüssige Phase in der Gaschromatographie untersuchten **W. W. Hannemann, C. F. Spencer** und **J. F. Johnson**. Zur Herstellung der Kolonnenfüllung wurde Schamotte (42 bis 60 mesh) mit einer wäßrigen Salzlösung (z. B. der eutektischen Mischung aus Lithium-, Natrium- und Kaliumnitrat) getränkt, die Mischung eingedampft und vor jeder Verwendung ausgeheizt. Die Kolonne bestand aus Edelstahl, als Trägergas diente Helium, als Detektor ein Leitfähigkeitsdetektor. Hochsiedende organische Verbindungen, u. a. Polynaphthalene, Heterooycyclo, Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe, konnten mit dieser Anordnung gut getrennt werden. Die Kolonne läßt sich von 150°C an aufwärts verwenden; die obere Temperaturgrenze ist in erster Linie durch die thermische Stabilität der zu trennenden Verbindungen gegeben. (Analytic. Chem. 32, 1386 [1960]). —Ko. (Rd 554)

Die gaschromatographische Trennung von Metallen über die flüchtigen Metallechelate beschreiben **W. J. Biermann** und **H. Geisser**. So lassen sich Beryllium und Aluminium als Acetylacetonate (aus Acetylaceton-Lösung) trennen, wenn man Apiezon L auf Glaskugelchen (200μ Durchmesser) als Säulenfüllung, He als Trä-

gergas und einen Ionisationsdetektor verwendet. Der Al-Komplex erscheint erst oberhalb 120 °C, der Be-Komplex bereits bei 75 °C. Chrom- und Aluminium-acetylacetonat (aus CCl_4 -Lösung) konnten bei 170 °C getrennt werden. (Analytic. Chem. 32, 1525 [1960]). —Ko. (Rd 551)

Aryl-schwelefentafluoride stellte W. A. Sheppard dar. Phenyl-disulfid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2$) reagiert mit AgF_2 in 1.1.2-Trichlor-1.2.2-trifluoräthan exotherm mit 50–60 % Ausbeute zu Phenylschwelefentafluorid (farblos, $K_{p,0}$ 60 °C) (I). Wird I in einem Kupfer- oder $^{\circ}\text{Teflon}$ -Behälter mit AgF_2 allmählich auf 130 °C erhitzt, so läßt sich Phenylschwelef-pentafluorid (farblos, $K_{p,0}$ = 149 °C) (II) in 10 % Ausbeute fassen. m- und p-nitrosubstituierte Derivate ergeben Ausbeuten von 15–30 %. Alle Spektraldaten (IR, UV, KMR) sind in Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur. II ähnelt in seiner thermischen und Hydrolysen-Beständigkeit dem Benzotrifluorid. Mit konz. Schwefelsäure zerfällt es bei 100 °C zu Benzolsulfonylfluorid. Die Schwelefentafluorid-Gruppe ist stark elektronenanziehend und meta-dirigierend bei der elektrophilen aromatischen Substitution des Benzolringes. I vermag Carbonyl-Verbindungen zu fluorieren; so wird Benzaldehyd durch 5 min dauerndes Erhitzen mit Phenylschwelef-trifluorid auf 100 °C in 80 % Ausbeute zu Benzalfluorid umgesetzt. I greift Pyrex-Glas langsam an und wird von Wasser zu Benzolsulfinsäure hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 [1960]). —Se. (Rd 489)

Tetrakis-(pentafluorphenyl)-silan (I) und Tris-(pentafluorphenyl)-phosphin (II) stellten L. A. Wall, R. E. Donadio und W. J. Pummer dar. I, weiße Kristalle vom Fp 248–250 °C, entstand aus Pentafluorphenyl-magnesiumbromid (III) und Siliciumtetrachlorid (Molverh. 4:1) in Äther; Ausb. 32 %. Wurden III und SiCl_4 im Molverhältnis 2:1 angewandt, so erhielt man ebenfalls I in 35 % Ausbeute. II, weiße Nadeln, Fp 116–117 °C, wurde in 40 % Ausbeute aus III und PCl_3 in Äther gewonnen. II läßt sich in schwefel-



saurer Lösung zu Tris-(pentafluorphenyl)-phosphinoxid oxydiert. I ist thermisch etwas weniger stabil als Tetraphenylsilan, während II thermisch stabiler als Triphenylphosphin ist. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4846 [1960]). —Ko. (Rd 552)

Komplexverbindungen des Titan(0) und Titan(—I) stellten S. Herzog und R. Taube dar. TiCl_4 wurde in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit Quecksilber zu Ti(III) reduziert. Nach Zugabe von 2,2'-Dipyridyl versetzte man mit 4 Reduktionsäquivalenten des grünen Dilithium-Dipyridyl-Addukts Dipy·2Li, worauf schwarze Blättchen von Lithium-tris-(dipyridyl)-titannat(—I) (tetrahydrofuran-haltig, I) ausfielen. I besitzt ein magnetisches Moment von



1,75 BM. Bei der Oxydation mit Jod wurden 5 Oxydationsäquivalente verbraucht. Beim thermischen Abbau im Hochvakuum wurde das Tetrahydrofuran abgegeben, bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt trat rasch Zersetzung ein. Wurde die Ti(III)-Lösung mit 3 Reduktionsäquivalenten Dipy·2Li versetzt, so entstanden dunkelviolette, kupferglänzende Nadelchen von Tris-(dipyridyl)-titann(0) (II). Dieses ist überraschenderweise diamagnetisch, läßt sich im Hochvakuum sublimieren und verbraucht 4 Oxydationsäquivalente Jod. II konnte auch aus I und sauerstoff-freiem Wasser in 50 % Ausb. erhalten werden. (Z. anorg. allg. Chem. 306, 159 [1960]). —Ko. (Rd 546)

Kleinste Bleigelalte in urgeschichtlichen Legierungen bestimmte H. Ballozo. Man streicht mit einem Korundstäbchen ungefähr 2000 µg der Legierung ab und löst mit einem Mikrotropfen konz. Salpetersäure. Die Lösung wird am Stäbchen vorsichtig eingedampft und Zinn als Metazinnsäure abgeschieden. Nach Neutralisation durch Räuchern mit NH_3 nimmt man mit Nickel-natrium-äthyldiamintetraacetat-Lösung auf, wodurch Cu komplexiert wird, und überführt die Lösung in eine Mikropipette. Aus dieser bringt man die Lösung auf einen mit $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ vorbehandelten Filterkarton, läßt antrocknen und gibt Pufferlösung zu. Das als PbSO_4 angereicherte Blei weist man mit Natriumrhodizonat-Lösung als rotviolettes Bleirhodizonat nach. Bleigelalte bis zu $10^{-3}\%$ lassen sich erkennen. (Mikrochim. Acta 1960, 973). —Ko. (Rd 556)

Zur spektrophotometrischen Nitrat-Bestimmung entwickelten P. W. West und G. L. Lyles ein Verfahren, das bis herab zu 0,6 µg Nitrat erfäßt und gegen die gleichzeitige Anwesenheit von Chlorid-Ionen (auch bei 100-fachem Überschuß) unempfindlich ist. Es beruht auf der Umsetzung von Nitrat-Ionen mit einer 0,01-proz. Lö-

sung von Chromotropsäure (4.5-Dihydroxy-2,7-naphthalin-disulfonsäure) in konz. Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein bei 357 m μ maximal absorbierender Farbstoff. Zwischen Farbintensität und Nitrat-Konzentration besteht von 0 bis 1 ppm Nitrat ein anderer Zusammenhang als von 1–10 ppm. Man braucht also zwei Eichkurven. (Anal. chim. Acta 23, 227 [1960]). —Hg. (Rd 506)

Zur Extraktion und direkten Bestimmung von Bor sind Thionin-Derivate geeignet, wie L. Passzor und J. D. Bode fanden, die Thienin und neun seiner Derivate in Kombination mit mehr als 30 verschiedenen organischen, vorzugsweise chlorierten Lösungsmitteln auf ihre Eignung für diesen Zweck untersuchten. Als beste Farbstoff-Lösungsmittel-Kombinationen zur Extraktion von Bor als BF_4^- aus schwach sauren Lösungen empfehlen sie: Tetramethylthionin (Methylenblau), Trimethylthionin (Azure B), und Dimethylthionin-(Azure A) oder Trimethylthionin-eosinat jeweils mit o-Dichlorbenzol und ferner Monomethylthionin (Azure C), Dimethylthionin und Dimethylthionin- oder Trimethylthionin-eosinat jeweils mit Dichloräthan, cis-Dichloräthylen oder Dichlormethan als Lösungsmittel. Je nach der gewählten Farbstoff-Lösungsmittel-Kombination sind der Anwendungsbereich und die Empfindlichkeit der Methode unterschiedlich, so daß sowohl 0,1 µg als auch 500 µg Bor ohne Teilung der Lösung bestimmt werden können. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York, 1960, 13 B 35). —Bd. (Rd 514)

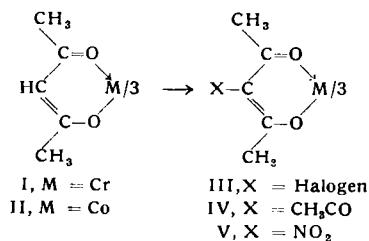
Eine Farreaktion für Alkalimetall-Ionen wird von F. E. Critchfield und J. B. Johnson angegeben. 0,3 ml einer Lösung von 2,5 g Citronensäure in 100 ml Acetylaceton werden mit der Lösung der Probe in Essigsäureanhydrid und weiterem Essigsäureanhydrid auf 5 ml gebracht. Man setzt 5 ml Toluol zu und mischt. Die lose verschlossenen Reaktionsgefäße werden dann 25 min in ein Dampfbad von 98 °C gebracht. Man läßt abkühlen und mißt die Extinktion der rotvioletten Lösung in 1 cm-Küvetten bei 560 nm gegen eine Blindlösung. Zur Herstellung der Probelösung löst man das Alkalimetallsalz zunächst in wenig Wasser und nimmt dann mit Essigsäureanhydrid auf. Die Wassermenge darf 0,5 % des Endvolumens nicht übersteigen. Nach dieser Arbeitsweise werden für äquimolare Mengen von Na und K gleiche Extinktionen gemessen und das Beersche Gesetz ist wenigstens bis zu 0,5 MikroMol (entsprechend einer Extinktion von etwa 0,8) gültig. Lithium gibt auch eine rotviolette Färbung, doch sind bei äquimolaren Mengen die erhaltenen Extinktionen geringer als bei Na und K und das Beersche Gesetz wird nicht erfüllt. Tertiäre Amine geben ebenfalls eine rotviolette Färbung. Begrenzte Mengen von Ca, Cu, Fe(II), Hg(II) und Oxalsäure stören nicht, dagegen müssen auch Spuren von Fe(III) sowie kleine Mengen an Methanol, Wasser, Essigsäure oder Phosphorsäure fehlen. (Talanta 5, 60 [1960]). —Bd. (Rd 502)

Bis-(di-n-hexylphosphinyl)-methan als Reagens zur Extraktion metallischer Kationen wurde von K. F. Burke u. a. vorgeschlagen. Die formale Analogie zwischen β -Diketonen und Bis(disubstituierten phosphinyl)-methanen des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-(\text{O})\text{PR}_2$ legt es nahe anzunehmen, daß letztere als analytische Reagentien in Frage kommen. Setzt man PCl_3 mit Bis-(dihydroxyphosphinyl)-methan um, so erhält man Bis-(dichlorophosphinyl)-methan, das mit n-Hexylmagnesiumbromid in Bis-(di-n-hexylphosphinyl)-methan übergeführt wird, eine farblose, wachsartige Substanz, die in üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser praktisch nicht löslich ist. Mit einer Lösung dieser Substanz in Cyclohexan läßt sich z. B. Uran(VI) aus salpetersaurer Lösung mit einer Ausschüttung praktisch quantitativ extrahieren. (138. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 13 B 34). —Bd. (Rd 501)

Aluminium-8-hydroxychinolat aus homogener Lösung läßt sich nach L. C. Howick und W. W. Trigg unter Verwendung von 8-Acethoxy-8-chinolin ausfällen. Läßt man bei pH 5 und 60 °C 8-Acethoxy-8-chinolin bei Anwesenheit von Aluminium-Ionen hydrolysiert, so entsteht neben Essigsäure ein kristalliner reiner und dichter Niederschlag von Aluminium-8-hydroxychinolat. Gegenüber der bei Fällungen mit organischen Reagentien aus homogener Lösung sonst üblichen Arbeitsweise, das Reagens in saurer Lösung zuzusetzen und den pH-Wert durch Harnstoff-Hydrolyse langsam bis in den Fällungsbereich der betreffenden Verbindung ansteigen zu lassen, hat dies Prinzip den Vorteil, daß der geeignete pH-Wert durch Puffer vor Beginn der Fällung genau eingestellt werden kann und dann praktisch unverändert bleibt. (138. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 14 B 38). —Bd. (Rd 500)

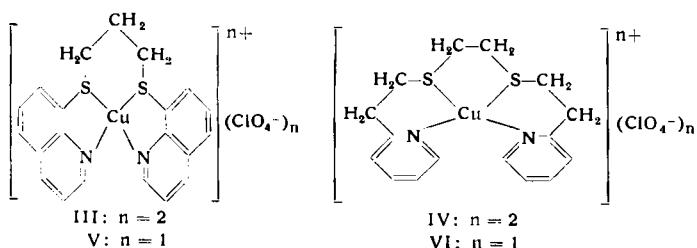
Aromatisches Verhalten von Metall-Acetylacetonaten wiesen J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby und W. S. Trahanovsky durch elektrophile Substitution des Chelatrings nach. Cr- und Co-Acetylacetonat (I, II) werden durch Brom, JCl , N-Chlor-, N-Brom- und N-Jodsuccinimid in die am Zentral-C halogen-substituierten Che-

late III übergeführt. Mit Acetanhydrid und BF_3 -Ätherat in CH_2Cl_2 gibt I das acetylierte Chelat IV, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CrO}_6$, Fp 198–200 °C, Ausbeute 42 %. Das acetylierte Co-Chelat wurde mit 65 % Ausbeute erhalten. Die nitrierten Chelate V entstanden bei Reaktion



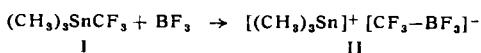
von I und II mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Acetanhydrid; Nitro-Cr-Chelat, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrN}_3\text{O}_{12}$, Fp 256–257 °C, rote Nadeln, 80 %; Nitro-Co-Chelat, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CoN}_3\text{O}_{12}$, Fp 194–195 °C (Zers.), grüne Nadeln, 56 %. Mercurierung und Formylierung der Chelatringe sind ebenfalls möglich. (Chem. and Ind. 1960, 1213). — Ma. (Rd 479)

Vierzählige, offenkettige Chelatliganden untersuchten H. A. Goodwin und F. Lions. Abstände und Winkelungen der Donatoratome in derartigen Verbindungen werden durch die sterischen Gegebenheiten der einzubauenden Zentralionen bestimmt. Vierzählige Liganden, die sowohl tetraedrische als auch ebene Komplexe bilden können, sind z. B. 1,5-Bis-(8'-chinolyl)-1,5-dithiapantan (I) und 1,8-Bis-(2'-pyridyl)-3,6-dithia-octan (II). Sie geben

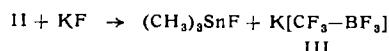


mit Kupfer(II) in Gegenwart von Perchlorat die quadratischen Komplexe III (tiefgrün) bzw. IV (blau). Reduktion mit Sulfit liefert die tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexe V (gelb) bzw. VI (farblos). (J. Amer. chem. Soc. 82, 5013 [1960]). — Ko. (Rd 557)

Salze und wässrige Lösungen der Trifluormethyl-trifluoroboräure stellten R. D. Chambers, H. C. Clark und C. J. Willis dar. Trimethyl-trifluormethylzinn (I) reagiert mit Bor trifluorid in

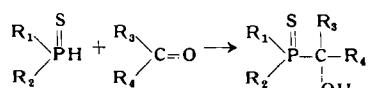


Tetrachlorkohlenstoff zu weißem, salzartigem Trimethylzinn-trifluormethyltrifluoroborat (II). Dieses bildet stabile wässrige Lösungen, aus denen nach Zugabe von Kaliumfluorid Kalium-trifluormethyltrifluoroborat (III) gewonnen werden kann. Festes III



zersetzt sich erst oberhalb 300 °C in Tetrafluoräthylen, Perfluor-cyclopropan und Perfluorecylobutan. Durch Behandeln von III mit sauren Ionenaustauschern entstanden wässrige Lösungen der freien Trifluormethyl-trifluoroboräure (IV), deren Neutralisation mit BaCO_3 bzw. NH_3 das Barium- bzw. Ammoniumsalz ergab. (J. Amer. chem. Soc. 82, 5298 [1960]). — Ko. (Rd 548)

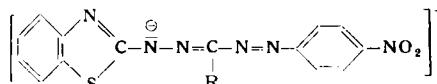
Sekundäre Phosphinsulfide, $\text{R}_1\text{R}_2\text{PSH}$ (I), eine neue Klasse von Phosphin-Derivaten, lassen sich durch kontrollierte Oxydation von sek. Phosphinen mit einem Atom-Äquivalent elementarem Schwefel unter N_2 in Benzol oder CCl_4 darstellen. Mit einigen Substituenten R_1 , R_2 (Isobutyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-) werden Ausbeuten von 57–100 % erzielt. Spektraldaten zeigen, daß der Schwefel in der Thion- und nicht in der Thiol-Form gebunden ist. Im IR-Spektrum wird die P—H-Absorption bei 2320



cm^{-1} , die P=S-Absorption bei 600 cm^{-1} (für Alkylsubstituenten) gefunden. Kernmagnetische Resonanzspektren lassen ein Dublett in der Phosphor-Region erkennen. Verbindungen des Typs I addieren Aldehyde und Ketone in basenkatalysierter Reaktion zu α -hydroxy-substituierten tertiären Phosphinsulfiden. Sekundäre

Phosphinsulfide lassen sich durch weitere Oxydation mit elementarem Schwefel in die bereits länger bekannten Dithiophosphinsäuren $\text{R}_1\text{R}_2\text{PSSH}$ überführen. (G. Peters, J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 [1960]). — Se. (Rd 488)

Eine Tüpfelreaktion für Aldehyde beschrieben E. Sawicki und T. W. Stanley. Das Verfahren ist auf aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde anwendbar. Man läßt die aldehyd-haltige Lösung zunächst mit 2-Hydrazino-benzothiazol reagieren und versetzt dann mit p-Nitrobenzoldiazonium-fluoroborat sowie mit Tetraäthylammonium-hydroxyd. Es bildet sich das Anion



das je nach Art des Restes R eine blaue bis grüne Farbe hat und zwischen 610 und 630 μm absorbiert. Unter 70 Aldehyden reagierten lediglich Chloral und Hexadecanol nicht. (Mikrochim. Acta 1960, 510). — Hg. (Rd 507)

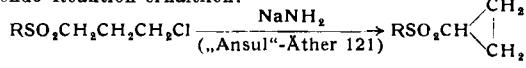
Eine neue Methode zur Synthese von Vinyl-Lithium und dessen Isolierung in reiner Form beschrieben E. C. Juengen und D. Seyerth. Die Verbindung wurde durch metathetischen Austausch zwischen Phenyl-Li und Tetravinyl-Pb in Äther, ferner durch direkten Metallaustausch zwischen Li und Tetravinyl-Pb oder Tetravinyl-Sn in Äther hergestellt, und erstmals analytisch rein erhalten. Vinyl-Li ist eine sehr stark pyrophore Substanz, deren Aktivität beim Lagern unter Inertgas rasch abnimmt. Mit isoliertem Vinyl-Li (aus der Li-Tetravinyl-Pb-Reaktion) wurde Tributyl-Sn-chlorid in Äther zu Tributyl-vinyl-Sn vinyliert. Diese Reaktion zeigt, daß bei der Isolierung als feste Substanz keine chemische Veränderung eintritt. (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York, 51 P). — Ma. (Rd 480)

Die Sulfonierung aromatischer Verbindungen in Gegenwart von Thionylchlorid untersuchten J. A. Bradley, P. Perkins und J. J. Polisin. Aromatische Verbindungen und Arylhalogenide sind in Gegenwart von SOCl_2 leicht mit sehr guten Ausbeuten bei Raumtemperatur sulfonierbar:



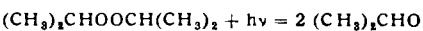
In Gegenwart eines mäßigen Überschusses von Arylverbindung und SOCl_2 wird praktisch die gesamte Schwefelsäure verbraucht. Der Gesamtprozeß verläuft endotherm. Ein Temperaturabfall bis zu 20 °C beruht auf Bildung übersättigter Lösungen der Sulfonsäure in überschüssiger aromatischer Verbindung. Alkygruppen und Fluor steigern die Leichtigkeit der Reaktion, andere Halogene vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit. Nitro-Gruppen entaktivieren den Ring vollständig, wenn keine aktivierende Gruppe vorhanden ist. Als Nebenprodukte treten kleine Mengen von Sulfonen auf. Bei großem SOCl_2 -Überschuß kann als einziges Produkt ein Sulfon erhalten werden. (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York, 1960, 2 P). — Ma. (Rd 481)

Cyclopropyl-sulfone sind nach L. Lindy und W. E. Truce durch folgende Reaktion erhältlich:

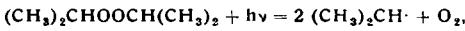


Die Konstitution der Cyclopropyl-sulfone wurde z. T. durch Abbaureaktionen gesichert. Phenyl- und p-Tolyl-cyclopropyl-sulfon gaben bei der Spaltung mit Li in Methylamin Li-Cyclopropansulfinit, das mit Benzylchlorid und Methyljodid Benzyl- und Methyl-cyclopropyl-sulfon lieferte. Na-Methylat spaltete tert. Butyl-cyclopropyl-sulfon zu Isobutylethen und Na-Cyclopropan-sulfinit auf. Phenyl-cyclopropyl-sulfon wurde in siedendem Äthanol mit Raney-Ni zu Cyclopropan entschwefelt. Versuche zur Öffnung des Cyclopropan-Rings mit verschiedenen Reagentien, die die entsprechenden Cyclopropyl-ketone aufspalten, mißlangen. (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York, 1960, 9 P). — Ma. (Rd 482)

Die Photolyse von Di-isopropyl-peroxyd untersuchte G. R. Millan. In dem Bereich von 2537 bis 2654 Å betrug die Quantenausbeute der Reaktion



nahezu eins bei 77 °C. Bei Einwirkung des vollen Hg-Spektrums entstehen Sauerstoff und Derivate des Isopropyl-Radikals, entsprechend einem Primärabschritt



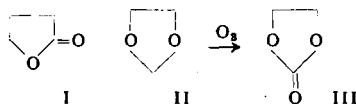
dessen Anteil am Gesamtumsatz bei 77 °C zwischen 1 und 4 % liegt. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York, 1960, 2 S). — Hoe. (Rd 510)

Isobuten polymerisiert noch bei -180°C in Gegenwart von AlCl_3 , wie *J. P. Kennedy* und *R. M. Thomas* fanden. Versetzt man Isobuten, das zur Gefrierpunkterniedrigung mit Propan verdünnt ist, bei -180°C mit einer Lösung von AlCl_3 in Äthylchlorid/Vinylchlorid, so bildet sich rasch und ohne Induktionsperiode Polyisobuten. Ausgehend von 16,7 Gew.-% Monomeren erhält man ein Polymeres vom Polymerisationsgrad $2,17 \cdot 10^5$ (Viscositätsmittel). (*J. Polymer Sci.* 45, 229 [1960]). —Ko. (Rd 553)

Die Aktivierungsenergie der H-Addition an Propylen bestimmen *M. D. Scheer* und *Ralph Klein*. H-Atome wurden durch thermische Dissoziation erzeugt und zwischen 77 und 90°K auf dünne Filme von Propylen geleitet. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine Aktivierungsenergie von 1,5 kcal/Mol berechnet. Ein Isotopie-Effekt konnte nicht erfaßt werden. Der Wirkungsdurchmesser der an der Reaktion beteiligten Teilchen wurde zu $5,5 \text{ \AA}$ bestimmt. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York, 1960, 25 S). —Hoe. (Rd 509)

Aufpropfung von Polystyrol-Seitenketten auf Cellulose. Wenn man Cellulose in Styrol suspendiert und diese Suspension mit energiereichen Strahlen behandelt, dann wird nur etwa 1 % Styrol, bezogen auf Cellulose, in Form von Polystyrol-Seitenketten auf die Cellulose aufgepropft. Bessere Ergebnisse erzielten *W. H. Rapson*, *R. Huang* und *E. H. Immergut* dadurch, daß sie das Prinzip der „Inclusionscellulose“ anwandten (organische Lösungsmittel im Cellulose-Gitter). Hierzu läßt man Cellulose in Natronlauge quellen, wäscht sie aus, extrahiert das Wasser mit Methanol, verdrängt dieses durch Benzol und letzteres wieder durch Styrol. Durch Bestrahlung dieser Inclusions-cellulose werden an der Cellulose-Kette freie Radikale gebildet, an die sich das monomere Styrol anlagert und Polystyrol-Ketten bildet. Die Aufpropfung verläuft sehr schnell. Die Gewichtszunahme der Cellulose durch die aufgepropften Polystyrol-Seitenketten kann 50 % und mehr betragen, Zahl und Länge der Polystyrol-Seitenketten kann man dadurch bestimmen, daß man die Cellulose-Kette durch Säure hydrolysiert, das homopolymere Polystyrol von dem aufgepropften Polystyrol durch erschöpfende Extraktion trennt und dann nach bekannter Methode die Kettenlänge der Aufpropfung bestimmt. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 11 E). —R. (Rd 486)

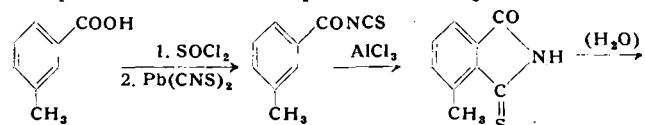
Eine neue Synthese cyclischer Lactone und Carbonate durch Ozonisierung beschreiben *A. Maggiolo*, *S. J. Nieowski* und *A. L. Tumolo*. Tetrahydrofuran reagiert mit Ozon (3–6 Gew.-%) stoichiometrisch im Molverhältnis 1:1 unter Bildung von Butyrolacton (I). Es liegt eine spezifische Reaktion von α -C mit dem Äther vor, nicht eine katalytische Oxydation von α -C zum Hydroperoxyd mit anschließender Umlagerung zu I. Das cyclische Formal



Dioxolan (II) gibt analog das cyclische Carbonat Äthylene-carbonat (III). Die Hauptprodukte wurden gaschromatographisch identifiziert. Die Reaktion hat wahrscheinlich allgemeinen Charakter (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York, 1960, 10 P). —Ma. (Rd 483)

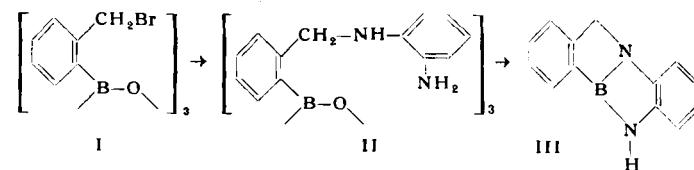
Photochemische Cyclodehydrierungen von Stilben und seinen Substitutionsprodukten zu Phenanthren-Derivaten gelangen *P. Hugelshofer*, *J. Kalvoda* und *K. Schaffner* mit Ausbeuten zwischen 40 und 70 %. Die Ausbeuten liegen in unpolaren Lösungsmitteln höher als in polaren; sie erreichen in kurzer Zeit Maximalwerte, wenn man in Gegenwart von Sauerstoff oder einem anderen Oxydationsmittel belichtet. Aus trans-3,3'-Dimethoxystilben erhält man in Hexan unter Luft nach 30 min Belichtung ein Gemisch isomerer Methoxyphenanthrene in 59 % Ausbeute; die cis-Verbindung in Pentan liefert 2,5- und 2,7-Dimethoxy-phenanthren nach 2 h in 73 % Ausbeute. Aus 1-Phenyl-2-(1-naphthyl)-äthylen wird Chrysene erhalten, aus Azobenzol 2,2'-Azobiphenyl (3,4-Benzocinnolin). (*Helv. chim. Acta* 43, 1322 [1960]). —Wo. (Rd 474)

Eine einfache ortho-Carboxyllierungsreaktion für Benzoesäuren, Arylessigsäuren und β -Arylähylamine fanden *P. A. S. Smith* und *R. O. Kan*. Danach werden Säurechloride mit Bleithiocyanat in Acylisothiocyanate umgesetzt, die durch Erhitzen mit 2 Molen AlCl_3 in Schwefelkohlenstoff (mehrere Stunden bis Tage) in Monothio-phthalimide oder -homophthalimide übergeführt werden:



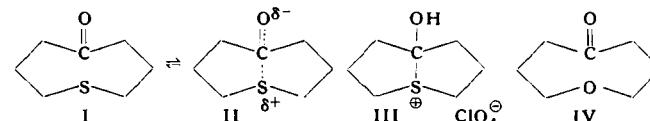
β -Aryl-äthylisothiocyanate werden aus Aminen und CS_2 gewonnen und analog zu Thiolaktamen cyclisiert. Die Hydrolyse gibt in beiden Fällen die o-carboxylierte Ausgangsverbindung. Benzoyl-isothiocyanat selbst läßt sich nicht umlagern, die Reaktion gelingt aber in Gegenwart einer aktivierenden Methyl-Gruppe in meta-Stellung. β -Naphthoyl-isothiocyanat reagiert ohne Schwierigkeiten. Die Cyclisierung scheint selektiv zu verlaufen; ausgehend von m-Tolyl-isothiocyanat wird nur 3-Methyl-phthalisäure isoliert. Die Reaktion, deren Isomerisierungsschritt mit 40–65 % Ausbeute gelingt, scheint auch für heterocyclische Analoga und β,γ -ungesättigte aliphatische Säuren, wie Cyclohexen-1-essigsäure möglich. Die als Zwischenprodukte isolierbaren gelben Monothio-homophthalimide werden mit LiAlH_4 unter Schwefelabspaltung zu Tetrahydro-isochinolinen reduziert. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 4753 [1960]). —Se. (Rd 492)

Einen neuen bor-haltigen Heterocyclus stellten *R. T. Hawkins* und *H. R. Snyder* dar. Setzt man o-Brommethyl-benzolboronsäure-anhydrid (I) mit o-Phenylen-diamin um und dehydratisiert das Kondensationsprodukt (II) nach Verseifung des Anhydrids durch azeotrope Destillation mit Toluol, so bildet sich mit 13,7 % Ausbeute Verbindung III. Sie läßt sich durch Sublimation reinigen



($150^{\circ}\text{C}/0.4$ Torr), schmilzt bei 245°C unter Zersetzung und kristallisiert in silbrig-weißen Flocken (aus Benzol), die sich leicht elektrisch aufladen. Die Struktur des 1,2,3,6-Tetrahydro-4,5,7,8-dibenzo-2,1,3-boradiazepentalens folgt u. a. aus seinen IR-, UV- und NMR-Spektren. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 3863 [1960]). —Hg. (Rd 505)

Die transannulare Wechselwirkung zwischen Sulfid- und Ketogruppen wiesen *N. J. Leonard*, *T. W. Milligan* und *T. L. Brown* nach. 1-Thia-cyclooctan-5-on (I) wurde durch Dieckmann-Kondensation von γ,γ -Thiabisbuttersäure-äthylester dargestellt. Die Haupt-Carbonylbande der Verbindung liegt in unpolaren Lösungsmitteln (C_6H_{12} , CCl_4) bei der Frequenz (1713 bzw. 1704 cm^{-1}), wie für ein cyclisches Keton dieser Größe zu erwarten ist. Daneben tritt eine Schulter bei 1696 bzw. 1690 cm^{-1} auf, die der durch transannulare Wechselwirkung polaren Form II zuzuschreiben ist. Beim



Übergang zu stärker polaren Lösungsmitteln wird diese Schulter stärker und dominiert (in CHCl_3) schließlich. Die Formen I und II stehen also im Gleichgewicht miteinander, in polaren Lösungsmitteln verschiebt sich dieses Gleichgewicht zugunsten von II. Chemisch wird die transannulare Wechselwirkung durch die Isolierung bicyclischer Sulfoniumsalze (z. B. III) bewiesen. Im Gegensatz zu I zeigt das Sauerstoff-Analog 1-Oxacyclooctan-5-on (IV) keine transannulare Wechselwirkung. (*J. Amer. chem. Soc.* 82, 4075 [1960]). —Hg. (Rd 508)

Die Bestimmung der Mutarotation aus den IR-Spektren von Kohlenhydraten in wässriger Lösung beschreibt *F. S. Parker*. Zum Beispiel besitzt α -Glucose (20-proz. wässrige Lösung) eine Bande bei $8,75 \mu$, deren Intensität innerhalb 40 min von 55 % Durchlässigkeit auf 43 % Durchlässigkeit abnimmt, wenn man von reiner α -D-Glucose ausgeht. Bei einer Lösung von β -D-Glucose steigt die Intensität an, und sie bleibt unverändert, wenn man α - und β -Glucose in dem Mengenverhältnis löst, das dem Gleichgewicht der Mutarotation entspricht. Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensitätsänderung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Mutarotation berechnen. Ihr Wert stimmt mit dem polarimetrisch ermittelten überein. (*Biochim. biophysica Acta* 42, 513 [1960]). —Hg. (Rd 529)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der Filme fettiger Seifen. *H. J. Trurnit* und *G. Schidlovsky* übertragen die Filme mittels der Langmuir-Blodgett-Technik unter konstantem Schub von monomolekularen Schichten der Seife von der Wasseroberfläche eines Filmtröges auf eine dünne Methacrylester-Platte. Danach wird in Methacrylester eingebettet. Nach Polymerisation des Einbettungsmaterials wurden mit dem Ultramikrotom Dünnschnitte (etwa

500 Å dick) senkrecht zur Schichtebene der Filme hergestellt und im Siemens-Elektronenmikroskop betrachtet: 1. Seifen von zweiwertigen Kationen mit einer Atomzahl größer als Magnesium zeigen eine alternierende Folge von dunklen und hellen Streifen. Die dunklen Streifen werden durch die stärker elektronenbeugenden Kationen-Schichten hervorgerufen, während die helleren Streifen dem Kohlenwasserstoffteil der Fettsäuren zugeordnet werden müssen. 2. Der Periodenabstand des Streifensystems entspricht — in den Grenzen der Versuchsgenauigkeit — der doppelten Länge der verwendeten Fettsäure (Fettsäuren mit 16, 18, 22 und 36 Kohlenstoffatomen wurden untersucht). 3. Die Breite der dunklen Streifen ist unabhängig von der Kettenlänge der Fettsäure, während die Breite der hellen Streifen proportional dieser Länge ist. 4. Querschnitte durch Filme einer einfach ungesättigten Fettsäure (Brassidinsäure) zeigen nach Vorbehandlung mit OsO₄ zusätzliche dunkle Streifen, die offenbar der Anlagerung der Osmium-Verbindung an die Doppelbindung der Brassidinsäure entsprechen. (Colloid-Symposium Lehigh Univers. Bethlehem, Penn. USA, 1960). — Tr.

(Rd 437)

Den Anteil an Helix-Struktur und damit in Beziehung stehende Isotaktizität von Polypropylen bestimmte J. J. Brader mit Hilfe einer IR-spektroskopischen Methode. Die Methode gestattet es, die Menge an isotaktischen Ketten zu messen, die in Helix-Konfiguration vorliegen und soll einem von Natta und Mitarb. ausgearbeiteten Extraktionsverfahren vorzuziehen sein. Es wurde gefunden, daß die Intensität einer Bande bei 8,57 μ ein wirkliches Maß für die Isotaktizität eines reinen Polymeren ist. Da diese Bande parallelen Dichroismus zeigt und die Schwingungsenergie (1167 cm⁻¹) zu groß für eine Wagging-Schwingung ist, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um eine Rocking-Schwingung der Me-

thy-Gruppe in einer Helix. Eine Bande bei 8,67 μ im ataktischen Spektrum wird ebenfalls einer Methyl-Rocking-Schwingung zugeordnet. Durch Polarisation wird die Intensität dieser Bande nicht verändert und zeigt dadurch eine zufällige Verteilung der amorphen Ketten an. Die Intensität einer Bande bei 10,27 μ ist ein genaues Maß für die Dichte des untersuchten Polypropylen in Abhängigkeit von der Schichtdicke bis zu einer maximalen Dicke von 0,05 mm. Auf Grund dieser Zuordnungen stellt dann das Verhältnis der Absorption der Bande bei 8,57 μ zu der Absorption der Bande bei 10,27 μ, $A_{8,57}/A_{10,27}$, einen Ausdruck für den Grad an Helix-Struktur dar. Mit Hilfe dieses Absorptionsverhältnisses und den Absorptionskoeffizienten der isotaktischen Bande bei 8,57 μ und der amorphen Bande bei 8,67 μ läßt sich der Gewichtsprozentsatz an Helix-Gehalt berechnen. (J. appl. Polymer Sci. 3, 370 [1960]). — Do.

(Rd 473)

Struktur und Eigenschaften des Agar. Japanisches Agar von *Gelidium amansii* besteht nach Untersuchungen von S. Hirase aus einem Gemisch zweier Polysaccharide. Das eine ist ein lineargebautes neutrales Polysaccharid, das aus in 1.3-Stellung verknüpften β-D-Galactopyranose- und in 1.4-Stellung verknüpften 3,6-Anhydro-α-L-galactopyranose-Resten aufgebaut ist. Das zweite Polysaccharid ist aus den gleichen Zuckerresten aufgebaut, aber ein Teil der Hydroxyl-Gruppen ist mit Schwefelsäure verestert. Außerdem enthält es Carboxyl-Gruppen. Das Agar von sieben anderen Meerespflanzen hat eine ähnliche Zusammensetzung. Das neutrale Polysaccharid enthält, wie sich durch Untersuchung der hydrolytischen Spaltprodukte ergab, kein Sulfat und keine Asche und zeigt eine charakteristische Gelbildung. Das saure Polysaccharid bildet bei der Auflösung in Wasser hochviskose Lösungen. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 11 D). — R.

(Rd 485)

Literatur

Petrochemie, von M. J. Astle, übersetzt von H. G. Rein; Reihe: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgeg. von R. Pummerer, Neue Folge Nr. 56. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1959. 1. Aufl., VIII, 262 S., 40 Tab., 3 Abb., geb. DM 39.50.

Aus dem Amerikanischen vorzüglich übersetzt von G. Rein, haften dem Werk die Merkmale der Übersetzung an, insbesondere daß die Literatur verhältnismäßig alt ist. Dieser Mangel konnte selbst durch nachträgliches Einsetzen, vorzugsweise deutscher Literatur, nur gemildert werden. Außerdem fällt es dem Rezensenten schwer, sich mit der Tatsache abzufinden, daß, um nur zwei Beispiele zu nennen, bei der Telomerisation der Name Kharrasch und bei Polypropylen der Name Natta fehlt.

Der amerikanische Autor setzt sich mit dem Begriff der Petrochemie auseinander. Freilich fallen im weiteren Sinne alle Chemikalien, die aus Erdöl gewonnen werden, darunter und gehen so in die amerikanischen Statistiken ein. Da ist z. B. der Übergang von Erdöl zu Aromaten und so gehören im weiteren Sinne Nitrobenzol oder Trinitrotoluol (und letzten Endes daraus hergestellte Farbstoffe) zu den Petrochemikalien. Es wäre aber begrüßenswert, wäre der primäre Umwandlung der Erdölkohlenwasserstoffe und der Gewinnung von Nebenprodukten relativ mehr Raum gewidmet. So sind der für die Entwicklung der Chemiewirtschaft lebenswichtigen Erzeugung von Aromaten aus Erdöl ganze sechs Seiten gewidmet, der Chlorierung der Aromaten aber etwa fünf. Dafür fehlen Angaben über die Gewinnung und Zusammensetzung von Lösungsmitteln aus Erdölen. Angaben über die Gewinnung von Schwefel, zumindest in Europa von allergrößter Bedeutung, fehlen ebenso wie die über die Gewinnung von Naphthensäuren und Ruß.

Berücksichtigt man noch die schlechte Beschaffenheit des Papiers, so scheint der Preis des Buches reichlich hoch.

O. v. Schickh [NB 719]

Tantalum and Niobium, von G. L. Miller. Reihe: Metallurgy of the rarer Metals, herausgeg. von H. M. Finniston, Butterworths Scientific Publications, London 1959. 1. Aufl., XXII, 767 S., s. 120.—.

Es ist dem Verfasser gelungen, die umfangreiche Literatur über Niob- und Tantalmetall in vorzüglicher Vollständigkeit zu sammeln und auf 767 Seiten mit vielen Tabellen, graphischen Darstellungen und Abbildungen verdichtet zu referieren. Die Kapitelüberschriften „Geschichte und Vorkommen — Verbrauch und Ge-

brauch von Tantal und Niob — Gewinnung aus den Erzen — Trennung und Reindarstellung von Tantal und Niob — Produktion der Metalle — Verdichtung zu kompakten Metallen — Verarbeitung — Physikalische Eigenschaften und Struktureigenschaften — Mechanische Eigenschaften — Korrosion durch Chemikalien, Gase und flüssige Metalle — Binäre Legierungssysteme — Einige Verbindungen von Niob und Tantal — Chemische Analyse — Metallographische Technik für Tantal und seine Legierungen — Ausgewählte thermodynamische Daten für Verbindungen von Tantal und Niob“ zeigen, daß die Metalle selbst im Vordergrund stehen. Dennoch erstreckt sich der Bereich des Buches von diesen Schwerpunkten aus weit in die spezielle Chemie der beiden Elemente und ihrer Verbindungen hinein. Es ist ein höchst vielseitiges Werk. Sammelschriften über ein solches Gebiet, auf dem wissenschaftliche und technische Forschung sich noch in lebhafter Entwicklung befinden, sind damit belastet, daß die in ihnen verarbeiteten Originalangaben nicht alle vom gleichen Grade der Zuverlässigkeit und oft untereinander nicht widerspruchsfrei sind. Daß er hier außer der ordnenden auch ein wenig eine abwägende Hand gebraucht hat, darf man dem Verfasser danken. Hat er doch auch selbst auf dem Gebiete technisch und wissenschaftlich erfolgreich gearbeitet. Einige störende Druckfehler in den Zahlenangaben zu beseitigen, wird leicht in einer späteren Auflage gelingen, die dem wertvollen Buch gewünscht werden darf.

G. Brauer [NB 717]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975

Fernschreiber 04-61855 foerst heidelbg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. L. Boschke, Heidelberg; für den Anzeigenanteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg