

EUGEN MÜLLER, Tübingen: *Katalytische Homologisierungen mit aliphatischen Diazoverbindungen*.

Es wurden einige weitere katalysierte Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen gefunden. Alicyclische Ketone, z. B. Cyclooctanon und -dodecanon lassen sich mit Diazomethan in Anwesenheit von Borfluoridätherat in befriedigenden Ausbeuten in die höheren Homologen überführen.

Andere Lewis-Säuren, beispielsweise Aluminiumchlorid, stellen weit bessere Katalysatoren für diese Reaktion dar. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die anderweitig schwer zugänglichen 9-, 10- und 11-gliedrigen Ringketone in Ausbeuten bis 50 % darzustellen. Dadurch ist ein einfacher Zugang in das Gebiet mittlerer Ringe eröffnet.

Terpenketone, Dekalone, ungesättigte Ketone, wie Cholestenon, offenkettige Ketone und auch β -Ketoester gehen diese Reaktion ebenfalls sehr leicht ein; sie ist mit allen Ketoverbindungen, die die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthalten, möglich. Auch mit Diazoäthan oder Diazoessigester und Aluminiumchlorid als Katalysator sind solche Homologisierungen möglich. So ist z. B. das α -Muscon auf diese Weise vom Cyclooctanon ausgehend leicht zugänglich.

Auch die bekannte, üblicherweise unter Belichtung vorgenommene Synthese von Cycloheptatrien aus Diazomethan und Benzol läßt sich, hier mit Cu(I)-halogeniden katalysiert, mit ausgezeichneten Ausbeuten (86 %) durchführen. Die Übertragung dieser Reaktion auf andere Aromaten (Azulen aus Hydrinden usw.) und ihr Mechanismus wurden diskutiert.

CH. EYRAUD, Lyon: *Untersuchung der physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften eines Adsorbates*.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit poröser Wände aus Aluminiumoxyd ist ein Zeichen für die Festigkeit der Adsorption monomolekularer Schichten und für die Fähigkeit, zusätzlichen Wasserdampf passieren zu lassen. Korrosion von Metallen an der Luft bei Beührung mit mikroporösem Aluminiumoxyd tritt dann ein, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes größer ist, als dem Dampfdruck des Wassers in einer monomolekularen Schicht entspricht. Die Korrosion verläuft über die Diffusion von Metallionen in den kondensierten Wasserfilm. Die Analyse gestattet die Annahme der Existenz stöchiometrischer Komplexe zwischen der Oberfläche des Substrates und den Hydroxyden zahlreicher Metalle. Verschiedene solcher Befunde lassen an einen neuen Typ von Brennstoffelementen denken, die mit einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden könnten.

K. SCHEFFLER, Tübingen: *Spinverteilung in Aroxylen*.

Es wurde über Versuche berichtet, mit Hilfe der Elektronenspektrometrie die Verteilung des freien Elektrons in Aroxylen abzuschätzen. Die Größe der Aufspaltung des Resonanzsignals durch an den aromatischen Kern gebundenen H-Atome (m-Stellung) ist ein Maß für die freie Elektronendichte am bindenden m-Kohlenstoffatom.

Ähnlich lassen sich die Dichten des freien Elektrons in o- und p-Stellung bestimmen, wenn man als Substituenten Gruppen wählt, die eine Aufspaltung des Signals verursachen. Um eine für die Messung ausreichende Stabilität des Radikals zu erreichen, wurden in o- und p-Stellung Diphenylmethyl-Gruppen eingeführt. Das Proton am tert. Kohlenstoff dient hier als „Markierung“ für die o- und p-Stellung; aus seinem Kopplungsfaktor kann auf die Größe der freien Elektronendichte an den entsprechenden Ringkohlenstoffen geschlossen werden.

Um die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Sauerstoff zu bestimmen, wurde das Oxydationsprodukt des 2,4,6-Tri-tert.-butyl-anilins vermessen, wobei jetzt der Sauerstoff $-\text{O}$ durch $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ ersetzt

ist. Unter der Voraussetzung, daß die Induktion der Spinpolarisation für $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ und $-\dot{\text{C}}-\text{H}$ eine ähnliche Größe hat, kann die Dichte des freien Elektrons am Stickstoff berechnet werden. Der Ersatz des Sauerstoffs durch die $-\dot{\text{N}}-\text{H}$ -Gruppe scheint — Vergleich der Aufspaltungen durch die m-Protonen — die Elektronenverteilung im Molekül nicht wesentlich zu verändern, so daß die am N gefundene freie Elektronendichte auch für den Sauerstoff zutreffen dürfte.

Durch Differenzbildung ergibt sich die Dichte in 1-Stellung des Rings.

U. HEUSCHEKEL, Basel: *Photochemische Zersetzung von tert. C-Nitroso-Verbindungen und Eigenschaften von N-Nitroso-Verbindungen des Dekalins*.

Die Zersetzung von gelöstem 9-C-Nitrosodekalin und von 9,10-C-Dinitrosodekalin durch Licht gibt Resultate, die vom Lösungsmittel und der Wellenlänge des Lichts abhängen. Durch Zusatz von Chlorwasserstoff und/oder Stickoxyd, kann man die Geschwindigkeit der Reaktion und ihre Produkte weitgehend beeinflussen. Sie verläuft radikalisch und man beobachtet in bestimmten Fällen einen Angriff der Radikale auf das Lösungsmittel Cyclohexan, während Methanol als Lösungsmittel nicht an der Reaktion teilnimmt.

Stets tritt primär eine Homolyse der C—NO-Bindung in C_9 unter Bildung des Dekalyl- und NO-Radikals ein. Das Dekalyl-Radikal stabilisiert sich entweder unter weiterer Abspaltung eines H-Atoms zum Oktalin-System oder unter Aufnahme eines H-Atoms zum Dekalin-System. Das reaktionsfähige Oktalin-System kann entweder über die durch UV-Licht angeregten Allyl-Stellungen unter Substitution derselben mit reaktionsfähigen Gruppen, oder durch Addition von Chlorwasserstoff oder Wasser an die Doppelbindung weiterreagieren.

Die abgespaltenen NO-Radikale und H-Atome reagieren weiter:

a) Einfluß des Lösungsmittels: Bei Verwendung des polaren Methanols wirken die Homolysebruchstücke NO und H vorwiegend nitrosierend unter Bildung von Dekalin- und Oktalin-Derivaten wie trans-9-N-Nitroso-N-dekalylhydroxylamin, α - und β -N-Nitrosohydroxylaminen des Dekalins und α - und β -Oktalonoxim. Beim unpolaren Cyclohexan als Lösungsmittel ist die dehydrierende Wirkung des Stickoxyds stärker ausgeprägt (Bildung von Cyclohexen und Oktalinen) und die Nitrosierung erfolgt unter Übertragung auf das Lösungsmittel, während keine Nitrosierungsprodukte des Dekalins oder Oktalins gefunden werden.

Der Einfluß der Lichtenergie äußert sich in einer vermehrten Bildung des energiereicheren Produkts (Δ 1,9-Oktalin) bei größerer Strahlungsenergie, aber auch in der Zunahme von Sekundärreaktionen, während mit langwelligerem Licht stabilere und energieärmere Produkte überwiegen (Δ 9,10-Oktalin und 9-N-Nitroso-N-dekalylhydroxylamin) und Nebenreaktionen zurücktreten.

Die sek. und tert. N-Nitroso-N-dekalyl-hydroxylamine lassen sich aus den zugehörigen N-Dekalyl-hydroxylaminen durch Nitrosierung bei tiefer Temperatur herstellen. Sie sind teilweise sehr unbeständig, insbes. die cis- β - und die 9,10-Di-N-nitroso-Verbindung. Eine photochemische Synthese ist ebenfalls möglich. Es besteht ein reversibles Gleichgewicht zwischen C-Nitroso- und N-Nitroso-Verbindung, dessen beide Richtungen experimentell bestätigt werden konnten.

Die N-Nitroso-Verbindungen des Dekalins zerfallen unter der Wirkung von Wärme, konz. Salpetersäure, oberflächenaktiven Stoffen und bilden unter Abspaltung nitroser Gase die entspr. C-Nitroso-Verbindung, Nitroolefine und Oktaline. Die sterische Konfiguration bleibt bei der C-Nitroso-Verbindung erhalten.

[VB 469]

Symposium über Braunsteine

Am 13. April 1961 fand in Göttingen im Anorganisch-chemischen Institut ein Symposium über Braunsteine statt, an dem sich Interessenten aus Hochschul- und Industriekreisen beteiligten.

O. GLEMSE, Göttingen: *Die künstlichen Braunsteinarten*.

Vortr. berichtete über die Entwicklung dieses komplizierten Teilgebietes anorganischer Oxyde, die zur Entdeckung von bis jetzt 7 Oxydformen α , β , γ , δ , ϵ , η und Ramsdellit führte, wovon nur letztere noch nicht künstlich gewonnen werden konnte. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, unter der Bezeichnung „Braunsteine“ natürliche und künstliche Mangan-Sauerstoff-Verbindungen zu verstehen, die eine Zusammensetzung von $\text{MnO}_{1,7}$ bis $\text{MnO}_{2,0}$ besitzen und bei denen neben einem mehr oder minder hohen Fremdionenanteil auch noch Hydroxylgruppen, H_2O -Moleküle oder eventuell auch H_3O^+ -Ionen im Gitterband vorliegen können. Die Braunsteine kommen in strukturell verschiedenen

Varianten vor, die als „Braunsteinmodifikationen“ oder „Braunsteingruppen“ bezeichnet werden.

G. GATTOW, Göttingen: *Darstellung und Eigenschaften natürlicher und künstlicher Braunsteine*.

Die Untersuchungen an über 2300 Braunsteinpräparaten zeigten folgende Braunsteingruppen: α , β , γ , δ , ϵ_1 , ϵ_2 , η und Ramsdellit; eine weitere Unterteilung ist auf Grund des Ordnungsgrades möglich. — Eine definierte Homogenitätsbreite besitzen lediglich die β -Braunsteine: $\text{MnO}_{1,88}$ bis $\text{MnO}_{2,00}$.

Beim Erhitzen an der Luft wandeln sich die fremdionenfreien δ , γ , η , ϵ -Braunsteine und der Ramsdellit über die Stufe des β' - in das β - MnO_2 um. Bei weiterer Temperaturerhöhung (480 bis 620 °C) tritt Sauerstoff-Abgabe unter Bildung von α - Mn_2O_3 ein, aus dem dann die beiden reversibel ineinander übergehenden Mn_3O_4 -Modifikationen entstehen. Beim Tempern unter hydrother-

malen Bedingungen bildet sich aus den Gliedern der δ -, γ - und η -Gruppe als stabilste Endform das γ'' - MnO_2 . Enthalten die Braune steine störende Fremdionen (z. B. K^+), dann findet beim Tempern eine Umwandlung in α - MnO_2 statt, das bei höherer Temperatur Sauerstoff abdissoziert, wobei γ - oder α - Mn_2O_3 entsteht. Ein Teil der Umwandlungen ist reversibel: aus α - und γ - Mn_2O_3 und Mn_3O_4 lassen sich nach mehreren Methoden Glieder der η -Gruppe aufbauen.

Die Umwandlungen der Braune steine untereinander verlaufen kontinuierlich, d. h. es liegen „Strukturgebiete“ vor. Der strukturelle Umwandlungsmechanismus konnte durch Berechnung radialer Atomverteilungsfunktionen bestätigt werden.

Natürlich vorkommende Braune Stein-Modifikationen sind der Ramsdellit und β - MnO_2 (Pyrolusit, Polianit). Naturbraune steine enthalten η - und β - neben wenig α - MnO_2 und Manganknollen die γ -Modifikation der Braune steine, während das Mineral „Wad“ vorwiegend aus α - MnO_2 neben Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und γ - $MnOOH$ besteht.

C. DROTSCHMANN, Eindhoven: *Unsere derzeitigen Auffassungen über die Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion von Braune steinen unter den Bedingungen des Leclanché-Elements.*

Es gibt 3 Gruppen von Theorien über die Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion von MnO_2 : 1. *Vosburgh* und Mitarbeiter, die wie früher Drotschmann (1940) die Bildung von Deckschichten aus $MnO(OH)$ auf der Oberfläche der MnO_2 -Teilchen annehmen. Eine sek. Umsetzung mit dem Elektrolyten zerlegt das primär gebildete $MnO(OH)$ in Mn^{2+} und MnO_2 . 2. *Brenet* und Mitarbeiter prüften die Veränderung der Kristallstruktur während der Entladung von β - MnO_2 und von α - und γ - MnO_2 . Sie folgern, daß sich bei der Reduktion primär Mn^{2+} bildet. 3. Autoren, die Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn_2O_3 , $Mn_2O_3\cdot ZnO$ und Mn_3O_4 als Endprodukte der Reduktion ansehen.

Bei großem Elektrolytüberschuß und bei Ausschluß des Einflusses von Luftsauerstoff verhält sich auf Pt niedergeschlagenes MnO_2 wie folgt: a) während der Entladung geht (ein Teil) des Mangans als Mn^{2+} im Elektrolyten in Lösung. Ein eventueller Rückstand auf dem Pt hat b) die Zusammensetzung $MnO_{ca. 1.6}$. Dieser Rückstand ist elektrochemisch inaktiv, wenn ihm bei pH ca. 6,5 von der Pt-Seite her Elektronen zugeführt werden und ist auch durch Behandlung mit H_2SO_4 nicht zu aktivieren. c) Der Rückstand ist wohl elektrochemisch aktiv, d. h. fähig Elektronen aufzunehmen, wenn sie von der Elektrolytseite her herangebracht werden. d) Unter definierten Umständen ist die Menge der Mn^{2+} -Ionen, die während der Entladung in Lösung gehen, abhängig von der Zusammensetzung des ursprünglich auf dem Pt niedergeschlagenen Oxyds; dabei ist die Stromausbeute umso höher, je größer

die Menge der in Lösung gehenden Mn^{2+} -Ionen ist. e) Die Abhängigkeit des Elektroden-Potentials vom pH -Wert ist bei Anwesenheit von Luftsauerstoff im alkalischen Gebiet – 58 mV/ pH , bei Abwesenheit von Luftsauerstoff schlecht reproduzierbar – 75 bis –85 mV/ pH .

Der Verlauf des Ruhepotentials der MnO_2 -Elektrode während intermittierender Entladungen wurde diskutiert. Aus dem Verhalten solcher Elektroden scheint sich zu ergeben, daß von dem Entstehen einer definierten Reduktionsphase unter den Bedingungen der Leclanché-Zelle nicht gesprochen werden sollte.

K. H. WEDEPOLH, Göttingen: *Natürliche Vorkommen und Geochemie von höherwertigen Manganoxyden.*

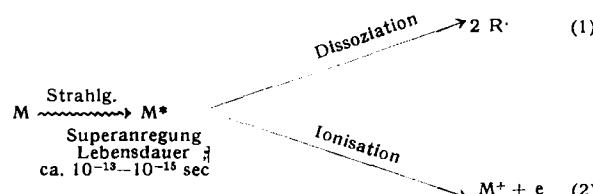
Die Mangangehalte der häufigsten Gesteinstypen liegen zwischen 0,04 (Granite) und 0,65 % Mn (Tiefseetone); der Mittelwert für die obere Erdkruste ist 0,07 % Mn. Der Weg des primär als Mn^{2+} besonders in den Magnesium-eisen-silicaten der Eruptivgesteine vorkommenden Mangans in die Sedimente und in die Lagerstätten wurde diskutiert. Zur Erklärung der meisten Lagerstätten benötigt man einen Transport des Mn in Lösung, Trennung vom Fe(pH -Redoxpotential-Gradient) und relative Anreicherung gegenüber dem zersetzen Ausgangsgestein (Eruptivstein, Tuff, Metamorphit) um mehr als den Faktor 100. Auch hydrothermale Lösungen haben einen Anteil an der Mn-Zufuhr zu Lagerstätten. Die bekannten, heute abbauwürdigen Mangan-Erzesreserven der Welt liegen bei 10^9 t (Rußland, Indien, Afrika, Brasilien). Das Mn kommt in diesen örtlichen Anreicherungen hauptsächlich in Form von α -„ MnO_2 “ („ MnO_2 “ bedeutet $MnO_{\leq 2}$) (nicht ohne zusätzliche Bestandteile: Kryptomelan $K_{\geq 2}Mn_8O_{16}$; Hollandit $Ba_{\leq 2}Mn_8O_{16}$; Coronadit $Pb_{\leq 2}Mn_8O_{16}$ und im weiteren Sinne: Psilomelan $BaMn_8O_{16} \cdot 2H_2O$) und von β -„ MnO_2 “ (Pyrolusit, pseudomorph nach Manganit (γ - $MnOOH$), sonst Polianit) vor. Ramsdellit ist eine gesonderte, rhombische Modifikation. In den Manganknollen vom Tiefseeboden ist die γ -Modifikation wichtigster Bestandteil (Gattow). Diese Knollen sind schwarzbraune Mn-Fe-Oxyd-Konzentrate, die vor allem am Boden südpazifischer Tiefseebetten, auf untermeerischen Gebirgsrücken und im Ton-sediment der Ozeane vorkommen (mittlere Gehalte von 25 % Mn; 15 % Fe; 0,6 % Ni, Cu; 0,4 % Co; < 0,1 % Ba, K, Pb, Sr).

Durch die Möglichkeit zu eindeutiger röntgenographischer Identifizierung und die Kenntnis der experimentellen Bildungsbedingungen bestimmter „ MnO_2 “-Modifikationen ist die Deutung solcher Mn-Mineralgenesen erleichtert. Zu genetischen Schlüssen können aber auch Nebenbestandteile dieser Oxyde dienen (z. B. hohe Co-Gehalte deszendenter gebildeter und hohe W-Gehalte ascendenter gebildeter Psilomelane). [VB 460]

Miller-Konferenz über Strahlenchemie

Port Meirion in der Nähe des Snowdon war vom 18.–21. April 1961 Tagungsort für hundert geladene Strahlenchemiker aus Europa und aus den Vereinigten Staaten. Die Miller-Konferenz – zu Ehren des Chemikers Nikolaus Miller, Edinborough, so genannt – fand somit zum zweitenmal in Wales als europäische Nachahmung der amerikanischen Gordon-Konferenz statt.

Schwerpunkt der Konferenz waren ionische Prozesse bei Strahlenreaktionen. Den Energieverlust eines schnellen Teilchens in Materie kann man sich durch sukzessive Abgabe von „virtuellen“ Photonen an Molekülen des getroffenen Materials vorstellen, wobei das Spektrum dieser Photonen vom sichtbaren Licht bis zu Quanten von vielen tausend eV reicht. Der Extinktionskoeffizient der Materie ist für Quanten im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen am größten, weshalb Anregungen von einem 10 eV in Molekülen am häufigsten eintreten. Die Berechnungen von Platzmann zeigen, daß in Edelgasen 2 Ionen je angeregtes Atom gebildet werden, in H_2 ist das Verhältnis 1:1, in atomarem Wasserstoff (hohe Extinktion für virtuelle Quanten sehr geringer Energie) 0,5:1. Unter „Superexcitation“ versteht man die Anregung eines Moleküls über das Ionisationspotential, ohne daß es zunächst zur Abtrennung des Elektrons kommt. Als Konkurrenz zur Ionisation tritt die Dissoziation der superangeregten Molekel in Radikale auf, die im allgemeinen selbst in angeregten Zuständen entstehen:



Je komplizierter ein Molekül ist, desto größer ist der Anteil der Superanregung bei Energiezufuhr durch ionisierende Strahlung. (1) wird besonders in flüssigen und festen Stoffen häufig eintreten, da der superangeregte Zustand hier leicht durch Energieabgabe (als Folge innerer Umwandlung) rasch unter den Energieinhalt von M^+ abgebaut werden kann. Dieser Vorgang trägt wahrscheinlich wesentlich zu der bekanntlich sehr geringen Ionisation in Flüssigkeiten unter Einwirkung hoch-energiereicher Strahlung bei. Die Ionisation in einer Flüssigkeit ist im Vergleich zum Gas umso geringer, je komplizierter die Molekeln ist, was in Übereinstimmung mit der Theorie der Superanregung steht. Als Beweis wird ferner das Ausbleiben der zu erwarten starken Phosphoreszenz von Flüssigkeiten bei Bestrahlung angeführt; denn wenn viele Ionen entstünden, würde die Rekombination $M^+ + e^- \rightarrow ^3M^*$ viele phosphoreszenzfähige Tripletztzustände erzeugen.

Cermak (Tschechoslowakei) berichtete über dissoziative Ladungsübertragungen im Massenspektrometer. Prozesse der Art



(P^+ = primäres Ion, $R_1 - R_2$ = neutrale Molekeln) treten am häufigsten ein, wenn die Rekombinationsenergie des primären Ions mit dem Auftretspotential des Fragment-Ions R_1^+ übereinstimmt. Solche Reaktionen werden im Massenspektrometer bei kinetischen Energien des primären Ions beobachtet, bei denen kein aktiver Zwischenkomplex ($P \dots R_1 - R_2$) auftritt kann, im Gegensatz zu den sonst zu beobachtenden Ion-Molekül-Reaktionen.

J. Weiss und Mitarbeiter (England) untersuchten Reaktionen des „Polarons“ in wässrigen Lösungen. Das Polaron ist ein hydatisiertes Elektron thermischer Energie; dabei besteht kein stöchiometrischer Zusammenhang entsprechend der Formel H_2O^- , vielmehr ist die de Brogliesche Wellenlänge des Elektrons groß genug, um es über mehrere Wassermoleküle „verschmiert“ erscheinen zu lassen.