

den Ergebnissen chemischer Verfahren an. Die Eichkurve für Kupfer wird durch zugesetztes Blei nicht verändert.

David¹⁰) stellte fest, daß in einer an Acetylen bis zur beginnenden Gelbfärbung übersättigten Flamme auch Molybdän (ab 0,5 ppm) über die Linie 3132 Å bestimmt ist. Da diese Empfindlichkeit zur Spurenanalyse in Pflanzen nicht ausreicht, schlägt er das Verfahren zur Analyse von mit Spurenelementen versetzten Mischdüngern (45 g/Tonne) sowie von rostfreien Stählen vor.

Die Linie 4607 Å erlaubt nach David¹⁰) Strontium-Bestimmungen ab 0,05 ppm. Wegen der starken Störungen durch die in Pflanzenmaterialien zu erwartenden Nebenelemente wird zur Auswertung das Zutestungs-Extrapolationsverfahren (Zugabe verschiedener Mengen Strontium zur Probenlösung und lineare Extrapolation auf die zuwaagenfreie Lösung) vorgeschlagen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergebnisse und Erfahrungen bei der Anwendung der Absorptions-Flammenphotometrie lassen den Schluß zu, daß das Verfahren als eine wichtige Bereicherung der instrumentellen Analyse anzusehen ist, deren Bewährung auf zahlreichen Gebieten der praktischen Analyse mit Sicherheit erwartet werden kann. Mit der Emissions-Flammenphotometrie hat das Verfahren die rasche Herstellung der Analysenlösung unter Verzicht auf langwierige Trennverfahren gemein, ebenso die rasche und einfache Messung und Auswertung, insbesondere bei Serienanalysen. Als Vorteil gegenüber der Emissions-Flammenphotometrie ist die im allgemeinen wesentlich geringere Anfälligkeit gegen Störungen durch Nachbarelemente und damit vereinfachte Herstellung der Eichkurven festzustellen, wenn sich auch nicht in allen Fällen die anfangs gehegten Erwartungen bestätigt haben. Bei einzelnen Elementen, wie Magnesium und Zink, sind die Vorteile der Absorption gegenüber der Emission besonders auffallend.

Bezüglich der Breite der Anwendung ist zu erwarten, daß die Zahl der bestimmmbaren Elemente u. a. durch Vermehrung der im Handel befindlichen individuellen Hohlkathodenlampen noch zunehmen wird.

Bedeutet die Selektivität des Verfahrens durch die Einstrahlung individueller Frequenzen einerseits einen beträchtlichen Vorteil für die Bestimmung der einzelnen Metalle, so ist andererseits damit der Nachteil verbunden, daß die Bestimmung jedes Elementes eine eigene genau montierte und strom-stabilisierte Lampe erfordert, Simultananalysen daher zur Zeit noch erschwert sind. Es besteht die Hoffnung, daß kombinierte Hohlkathodenlampen geschaffen werden können, wie sie z. B. derzeit zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Kupfer und Zink vorliegen. Grundsätzlich können wohl schon jetzt bei erhöhtem apparativem Aufwand mehrere Elemente gleichzeitig in einer Flamme gemessen werden, wenn man für jedes Element einen eigenen, radial durch eine runde Flamme gehenden Lichtweg mit getrennten Lichtquellen, Monochromatoren und Detektoren vorsieht.

Eine weitere Beschleunigung von Serien-Analysen wäre dann gegeben, wenn es gelänge, an Stelle von Lösungen unmittelbar feste Proben als Pulver oder Pasten in die Flamme reproduzierbar einzuführen, wofür im Bereich der Emissions-Flammenphotometrie und Spektralanalyse bereits Vorschläge bekannt sind.

Schon jetzt bietet sich die Möglichkeit kontinuierlicher Absorptionsanalysen an, mit welchen die Konzentrationen durchfließender Lösungen registrierend gemessen und eventuell sogar geregelt werden können. Bei der Emissions-Flammenphotometrie ist dies bereits realisiert¹⁹).

Eingegangen am 14. November 1960 [A 127]

¹⁹⁾ R. Herrmann u. C. Th. J. Alkemade: Flammenphotometrie, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2. Aufl. 1960, S. 152.

Zuschriften

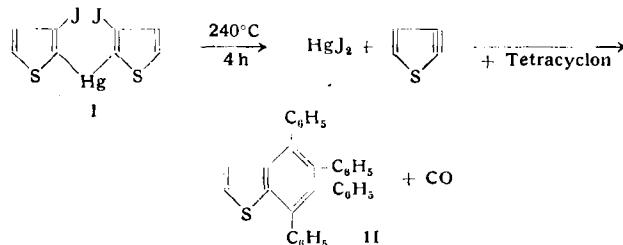
Über das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophenen

Von Prof. Dr. G. WITTIG und cand. chem. V. WAHL¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bis-[3-jod-thienyl-(2)]-quecksilber (I) lieferte beim Erhitzen in Gegenwart von Tetracyclon neben wiedergewonnenem Tetracyclon 50 % Quecksilber-(II)-jodid und 9 % 4,5,6,7-Tetraphenylthionaphthen (II), F_p (korrig.) 206 °C. Die Struktur von II stützt sich auf Analyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie die große Ähnlichkeit der Verbindung mit 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin (F_p (korrig.) 204–205 °C) im Schmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum.

Das intermediäre Auftreten von 2,3-Dehydrothiophenen nach folgendem Schema dürfte damit wahrscheinlich sein:



Die Photolyse von I wird untersucht.

Eingegangen am 26. Juni 1961 [Z 105]

¹⁾ Vgl. G. Wittig und H. F. Ebel, Angew. Chem. 72, 564 [1960].

Über neue Cyano-Komplexe des vier- und einwertigen Technetiums

Von Prof. Dr. W. HERR und Dipl.-Chem. K. SCHWOCHAU

Institut für Kernchemie der Universität Köln*)
und Kernforschungsanlage Jülich

Über anorganische Komplexe des Technetiums sind bisher nur relativ wenige Informationen bekannt geworden^{1,2)}.

Durch Auflösen von $^{99}\text{TeO}_2$ -Hydrat in wässriger Alkalienyans-Lösung konnten wir einen Cyano-technetat(IV)-Komplex erhalten. Zur Isolierung und Reinigung eignete sich die Abscheidung des in dunkelbraunen Nadeln und niedrigsymmetrischem Gitter kristallisierenden Thallium(I)-Salzes.

Das Absorptionsspektrum des Komplexes wurde im sichtbaren, UV- und IR-Bereich aufgenommen. Der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$ wurde zu $4,5 \cdot 10^4 [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bestimmt. Das Lambert-Beersche Gesetz erweist sich innerhalb eines weiten Konzentrationsbereiches als nahezu gültig. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff findet bei Zimmertemperatur nur langsam Oxydation zu TeO_4^{2-} statt.

Auf Grund der radiometrischen Analyse des Te-Gehaltes, der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und der gravimetrischen Bestimmung des Tl schreiben wir der Verbindung die Formel $\text{Tl}_3[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ zu.

Rhenium bildet unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen bei Zutritt von Luftsauerstoff das Komplexion $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ mit fünfwertigem Zentralatom³⁾. Technetium verhält sich hier also unterschiedlich.

Durch Reduktion von TeO_4^{2-} oder $[\text{Te}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ mit Natrium- oder Kaliumamalgam in Gegenwart von CN^- -Ionen gelang es, einen Cyano-technetat(I)-Komplex darzustellen. Zur Isolierung

des sehr oxydablen Komplexes wurde das hellgrüne, kubisch-flächenzentriert kristallisierende Kaliumsalz abgeschieden. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß es mit den Verbindungen $K_5[Mn(CN)_6]$ und $K_5[Re(CN)_6]^{4-}$ isomorph ist, so daß für den Kalium-cyano-technetat(I)-Komplex die analoge Formel $K_5[Tc(CN)_6]$ anzunehmen ist. Die Gitterkonstante wurde nach der asymmetrischen Methode zu $12,107 \pm 0,002 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Absorptionsspektren der drei Cyano-Komplexe mit einwertigem Mangan, Technetium und Rhenium zeigen weitgehende Übereinstimmung. Unseres Wissens ist der Kalium-cyano-technetat(I)-Komplex die erste in Substanz isolierte Verbindung des positiv einwertigen Technetiums.

Eingegangen am 26. Juni 1961 [Z 104]

*) Z. Zt. im Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz. — ¹⁾ Vgl. G. E. Boyd, J. chem. Educat. 36, 3 [1959]. — ²⁾ J. G. Floss u. A. V. Grosse, J. inorg. nucl. Chem. 16, 44 [1960]. — ³⁾ W. Klemm u. G. Frischmuth, Z. anorg. allg. Chem. 230, 215 [1936]. — ⁴⁾ D. Clauss u. A. Lissner, ebenda 297, 300 [1958].

Spezifische Moleküladsorption von Jod an Anionenaustauschern

Von Dr. B. SANSONI^{1)*}

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Anionenaustauscher binden beträchtliche Mengen von elementarem Jod¹⁾. Es zeigte sich, daß die adsorbierte Jod-Menge weitgehend unabhängig ist von der Beladungsform des Anionenaustauschers, von pH-Wert und hoher Fremdionenkonzentration wässriger Lösungen. Auch die Art des Lösungsmittels (H_2O , CH_3OH , $(CH_3)_2CO$, CCl_4), die Basizität des Anionenaustauschers und der Zustand des gelösten Jods als J_n^- , J_2^- oder J_4^- -Stärke-Einschlußverbindung sind ohne wesentlichen Einfluß, obwohl die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Adsorptionsisothermen gewisse Unterschiede zeigen. Vom Anionenaustauscher wird festes Jod aus wässriger Aufschlämmung gelöst und Jod-Dampf vollständig adsorbiert. Der Anionenaustauscher kann im Trockenrohr bei Arbeiten mit radioaktivem Jod-Dampf zum Schutz vor Kontamination dienen. Gebundenes Jod wird durch hohe Fremdionenkonzentration praktisch nicht eluiert. Somit ist anzunehmen, daß die von einem Ionenaustauschmechanismus unabhängige Bindung des Jods wahrscheinlich durch Moleküladsorption unter Beteiligung spezif. Antibase-Base-Beziehungen eintritt. Z. B. nimmt 1 g lufttrockener SO_4^{2-} -Lewatit M 600 (0,6–0,75 mm) aus konz. wässriger KJ_3 -Lösung und ebenso aus einer Lösung von J_2 in CCl_4 bis zum 5,5-fachen, nichtionisiertes Polyaminostyrol aus Wasser bis zum 2,9-fachen und aus J_2/CCl_4 bis zum 3,1-fachen der Anionenaustauschkapazität an Jod auf. Das entspricht etwa 2,3; 3,0; 3,4 g Jod pro g getrocknetes Harz. Im Säulenbetrieb wurde eine Durchbruchskapazität von etwa 15 mval J/g bei Gesamtkapazitäten von etwa 20,5 mval J/g lufttrockenes Harz erreicht. Der Durchlauf konzentrierterer, mit ^{131}J indizierter Jodlösungen war allerdings noch nicht frei von Aktivität.

Zur Anreicherung und Rückgewinnung von Jod aus wässrigen oder organischen Lösungen wird die Jod/Jodid enthaltende Lösung mit geringem H_2O_2 -Überschuß vollständig zu elementarem Jod oxydiert, von etwa ausgefallenem Jod abdekantiert und durch eine Säule mit 500 g SO_4^{2-} - oder J^- -Lewatit M 600 filtriert. Kationen durchlaufen die Säule, störende Anionen werden, wenn nötig, mit 2 m Na_2SO_4 eluiert. Dann wird gewaschen und mit konz. SO_2 -Wasser bzw. Na_2SO_3 -Lösung reduziert. Die Hauptmenge Jod erscheint nun als Jodid. Nach dem Eindampfen der Jodid-Lösung und gegebenenfalls Neutralisieren mit NaOH scheidet sich ein Kristallbrei ab. Er wird entweder umkristallisiert (NaJ) oder besser nach Oxydation mit H_2O_2 als Jod doppelt sublimiert. Das Verfahren ist zur Aufarbeitung wässriger und organischer Jod-Lösungen wertvoll. Diese können sofort verarbeitet und das Jod kann in der Säule jeweils bis zur Rückgewinnung gespeichert werden. Es gelingt die Anreicherung auch von Jodspuren. Der Austauscher ist regenerierbar.

Dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danke ich für Unterstützung.

Eingegangen am 8. Juni 1961 [Z 102]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr erscheint. — ¹⁾ E. Blasius u. U. Wachtel, Z. analyt. Chem. 138, 106 [1953]; B. Sansoni, Vortrag XIII. IUPAC-Kongreß Stockholm 1953 (Abstracts S. 52); B. Sansoni, Dissertation, Univ. München 1956; J. Aveston u. D. A. Everest, Chem. and Ind. 1957, 1239; M. Ziegler, Angew. Chem. 71, 283 [1959]; E. Kleemann u. G. Hermann, J. Chromatogr. 3, 275 [1960]; T. Westermark, Acta chem. scand. 14, 1857 [1960]. — Adsorption von Halogenen an Polyvinylacetat vgl. G. E. Zeiger, F. P. 784075 [1934].

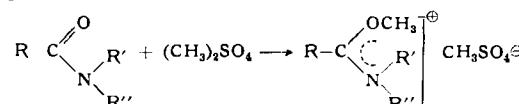
Reaktionsfähige Säureamid-Dimethylsulfat-Komplexe

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. F. EFFENBERGER und Dipl.-Chem. G. SIMCHEN

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Aus Formamid und Dialkylsulfat haben wir über die Zwischenstufen Formimino-alkylester und Formamidin-alkylsulfat das Trisformaminomethan erhalten¹⁾.

Die Umsetzung N,N-disubstituierter Säureamide (Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid u. a.) mit Dimethylsulfat (2 Tage bei Raumtemperatur oder 2 h bei 60–80 °C ohne Lösungsmittel-Zusatz) lieferte nunmehr den O-Methyl-Komplex des Säureamids.



Die Bildung des Komplexes läßt sich an der Änderung des Brechungssindex und an der Zunahme der Viscosität verfolgen. Während das Gemisch aus Säureamid und Dimethylsulfat in Äther, Benzol und Essigester löslich ist, ist der gebildete Komplex darin unlöslich. Bei der Destillation des Komplexes werden Säureamid und Dimethylsulfat zurückgebildet.

Der neue Komplex ist in seiner Reaktionsfähigkeit mit den Dimethylamino-äthoxyfluoroboraten²⁾ sowie den Säureamid-Säurechlorid-Komplexen³⁾ vergleichbar. So entsteht mit Natrimumäthylat das Dimethylformamid-diäthylacetal (63 %), mit Anilin das N,N-Dimethyl-N'-phenylformamidin (bzw. das Methylsulfat-Salz), mit CH-aciden Verbindungen tritt sofortige Umsetzung ein. Die neuen Komplexe bieten gegenüber den bisher verwendeten präparative Vorteile.

Eingegangen am 3. Juli 1961 [Z 109]

¹⁾ H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm u. H. Keck, Chem. Ber. 92, 329 [1959]. — ²⁾ H. Meerwein et al., Chem. Ber. 89, 2060 [1956]; Liebigs Ann. Chem. 641, 1 [1961]. — ³⁾ H. Bredereck et al., Chem. Ber. 92, 837, 1456 [1959]; H. Bredereck u. K. Bredereck, Chem. Ber., i. Druck; H. Arnold u. F. Sorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 23, 452 [1958]; H. H. Bossard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 [1959]; H. Eitlingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 [1960].

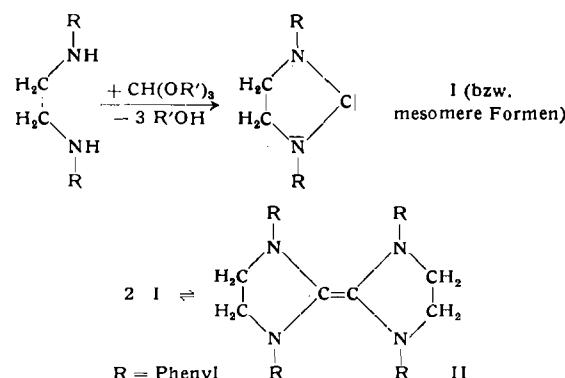
Nucleophile Carben-Chemie

Darstellung des Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK und Dipl.-Ing. H.-J. KLEINER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Die Verbindung II, deren Zerfallstendenz in die Hälften I eine neue, nucleophile Carben-Chemie ermöglicht¹⁾, ist jetzt auf folgendem Wege leicht erhältlich:



Eine Mischung von 20 g trockenem Dianilinoäthan und 100 cm³ Orthoameisensäure-äthylester wird 5 h unter Rückfluß im langsam strömenden Reinststickstoff erhitzt (Ölfadentemperatur 190–200 °C). Der Kühlmantel enthält stehendes Wasser, das allmählich ins Sieden gerät. Die kristalline Abscheidung des Dimeren II beginnt bald. Man kühlst, saugt ab, wascht mit Äther und erhält 19,3 g (92,1 %) unmittelbar analysenreines II. Die Synthese kann verallgemeinert werden. Eingegangen am 3. Juli 1961 [Z 108]

¹⁾ H.-W. Wanzlick u. E. Schikora, Angew. Chem. 72, 494 [1960]; Chem. Ber. 94 [1961], im Druck.