

des sehr oxydablen Komplexes wurde das hellgrüne, kubisch-flächenzentriert kristallisierende Kaliumsalz abgeschieden. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß es mit den Verbindungen $K_3[Mn(CN)_6]$ und $K_3[Re(CN)_6]$ ⁴⁾ isomorph ist, so daß für den Kalium-cyano-technetat(1)-Komplex die analoge Formel $K_3[Te(CN)_6]$ 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(1)-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. Educ. 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*)

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_2 , J_2 oder J_2 -Stärke-Einschlußverbindung sind ohne wesentlichen Einfluß, obwohl die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Adsorptionsisothermen gewisse Unterschiede zeigen. Vom Anionenaustauscher wird festes Jod aus wässriger Aufschlammung 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 Durchbruchkapazität von etwa 15 mval J/g bei Gesamtkapazitäten von etwa 20,5 mval J/g lufttrockenes Harz erreicht. Der Durchlauf konzentrierter, 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. Westermarck, Acta chem. scand. 14, 1857 [1960]. — Adsorption von Halogenen an Polyvinylacetat vgl. G. E. Zelger, F. P. 784075 [1934].

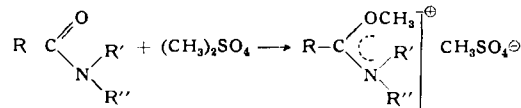
Reaktionsfähige Säureamid-Dimethylsulfat-Komplexe

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 Brechungsindex und an der Zunahme der Viskosität 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-äthoxyfluorboraten²⁾ sowie den Säureamid-Säurechlorid-Komplexen³⁾ vergleichbar. So entsteht mit Natriumäthylat das Dimethylformamid-diäthylacetat (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. Gompfer, 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. Šorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 23, 452 [1958]; H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 [1959]; H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 [1960].

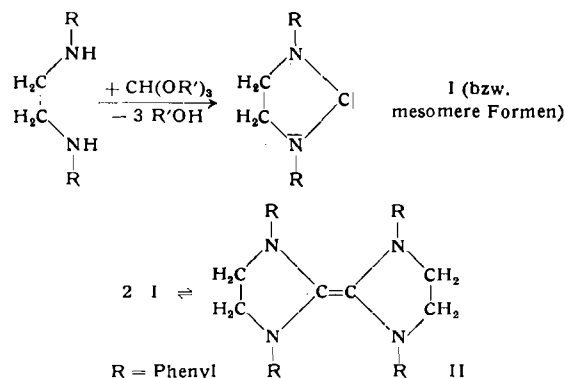
Nucleophile Carben-Chemie

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 (Ölbadtemperatur 190–200 °C). Der Kühlmantel enthält stehendes Wasser, das allmählich ins Sieden gerät. Die kristalline Abscheidung des Dimeren II beginnt bald. Man kühlt, saugt ab, wäscht 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.