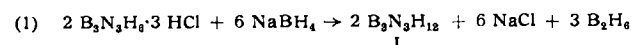


Korund-Kristalle werden nach einem Verfahren von E. A. D. White aus Lösungen von Aluminiumoxyd in geschmolzenem Bleifluorid in guter Qualität gewonnen. Man arbeitet in Platin-Tiegeln, welche in gewöhnlichen Laboratoriumsöfen erhitzt werden. Bei langsamem Abkühlen entstehen spontan hexagonale Platten von Korund mit einem Durchmesser bis zu 3 cm und einer Höhe bis zu 1 cm. Sowohl reine als auch metalloxyd-dotierte Kristalle lassen sich erzeugen. Sie sind gegenüber den nach früheren Verfahren gewonnenen Kristallen vollkommener ausgebildet und spannungsfrei. (Nature [London] 191, 901 [1961]). —Ko. (Rd 901)

Ternäre Metall-bornitride des Lithiums, Calciums und Bariums erhielten J. Goubeau und W. Anselment durch Erhitzen von Bornitrid mit Lithium- oder Calciumnitrid bzw. Bariumamid auf 700 bis 1000 °C. Li_3BN_2 (Fp $870 \pm 5^\circ\text{C}$), $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{BN}_2)_2$ sind gelb bis braun gefärbt, kristallisiert, an der Luft zersetzlich und in Wasser leicht löslich. (Die Farbe rührt vermutlich von Verunreinigungen her.) Auf Grund der linienarmen IR-Spektren wird angenommen, daß im Kristall das Ion $[\text{BN}_2]^{3-}$ vorliegt; die Kraftkonstante für die B-N-Bindung im Ion wurde zu $7,0 \text{ mdyne/\AA}$ ermittelt. (Z. anorg. allg. Chem. 310, 248 [1961]). —Ko. (Rd 899)

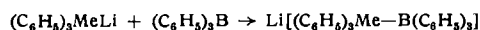
Hexahydro-borazol (I) stellten G. H. Dahl und R. Schaeffer folgendermaßen dar: Borazol wurde in Äther-Lösung bei -80°C mit HCl-Gas in $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6 \cdot 3\text{HCl}$ übergeführt und dieses in trockenem Diglyme mit Natriumborhydrid hydriert (Gl. 1). I läßt sich im Hochvakuum sublimieren, ist aber überraschend schwer flüchtig.



An der Luft und gegen kaltes Wasser ist die Verbindung stabil. Sie löst sich u. a. in Diglyme, Aceton, Formamid und flüss. Ammoniak. Beim Erhitzen auf 205°C wurde unter H_2 -Abspaltung Borazol zurückgebildet (Ausb. 75 % in 2,5 h). (J. Amer. chem. Soc. 83, 3032 [1961]). —Ko. (Rd 905)

Rhodiumhexafluorid, die erste Verbindung des sechswertigen Rhodiums, synthetisierten C. L. Chernik et al. Sie ließen metallisches Rhodium in einem Abschreckrohr aus Quarz, welches durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde, in einer Fluor-Atmosphäre verbrennen. RhF_6 ist im festen Zustand schwarz, besitzt bei -23°C ein pseudo-orthorhombisches, bei Zimmertemperatur ein kubisches Gitter. Die Verbindung ist leicht flüchtig, bei 20°C beträgt der Dampfdruck 49,5 Torr; das Gas ist tief rotbraun gefärbt. Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallhexafluoriden zerfällt RhF_6 bereits bei Zimmertemperatur langsam in F_2 und ein niederes Rhodiumfluorid. (J. Amer. chem. Soc. 83, 3165 [1961]). —Ko. (Rd 906)

Verbindungen mit Bor-Silizium- und Bor-Germanium-Bindungen sind das Triphenylsilyl-triphenylboranat- und das Triphenylgermyl-triphenylboranat-Anion (I bzw. II). Sie wurden von D. Seyferth, G. Raab und S. O. Grim aus Triphenylsilyl-lithium bzw. Triphenylgermyl-lithium und Triphenylboran in guter Ausbeute

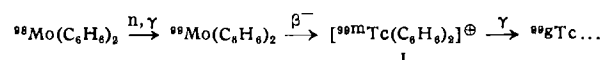


I: Me = Si

II: Me = Ge

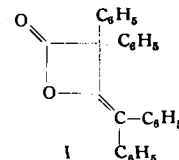
dargestellt. Beide Komplexe hydrolysieren leicht, lösen sich aber in Methanol unzersetzt und bilden mit großen Kationen (K^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3^+$) methanol-unlösliche, kristalline Niederschläge. (J. org. Chemistry 26, 3034 [1961]). —Ko. (Rd 908)

Das Di-benzol-technetium(I)-Kation (I) konnten F. Baumgärtner, E. O. Fischer und Ursula Zahn durch Neutronenbeschuß von $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gewinnen:



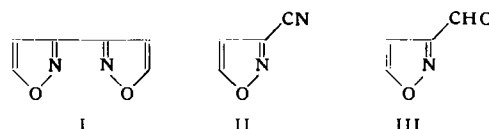
Das bestrahlte $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurde bei 90°C sublimiert, nach 25 h (d. h. sobald die ^{99m}Tc -Aktivität ihr Maximum erreicht hatte) in Benzol gelöst und mit NaOH extrahiert. Störende Anionen wurden durch Anionenaustauscher gebunden. Das Kation I fällt mit Tetraphenylborat und Reineckeat ($[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^\oplus$ als Träger) sowie mit Perrhenat (gemeinsam mit $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^\oplus$) schwerlöslich aus. (Chem. Ber. 94, 2198 [1961]). —Ko. (Rd 900)

Ein neues Diphenylketen-Dimeres, das β -Lacton I, erhielt R. Anet. Nach Behandlung von Diphenylketen mit katalytischen Mengen NaOCH_3 in siedendem Benzol (10 min) wurde durch Chromatographie an Kieselsäure I, Fp 148°C (Zers.), isoliert. Die Konstitution ergab sich aus dem IR- und Kernresonanz-Spektrum, der Hydrolyse mit verd. Alkali zu sym.-Tetraphenylacetone und der Bildung von Diphenylelessigsäure-methylester und Diphenylelessigsäure mit methanolischem NaOCH_3 . Thermische Zersetzung liefert Diphenylketen zurück. (Chem. and Ind. 1961, 1313). —Ma. (Rd 916)



Die Oxydation von Alkylbenzolen mit Schwefel und Wasser unter Druck bei 200 bis 400°C gibt nach W. G. Toland die entsprechenden Carbonsäuren. Die direkte Wechselwirkung zwischen organischer Komponente und Schwefel ist möglichst zu vermeiden (z. B. durch Verwendung von Glaseinsätzen im Autoklaven, nachträgliches Einpressen einer Reaktionskomponente o.ä.), da sonst andere Oxydationsprodukte entstehen, u. a. Stilbene, Dibenzyle und Tetraphenylthiophene. Überraschenderweise ist die Reaktion reversibel; Toluolcarbonsäure gibt unter den Reaktionsbedingungen mit H_2S Xylol und Schwefel. Das Gleichgewicht kann durch Zusatz von SO_2 auf die Seite der Carbonsäure verschoben werden. SO_2 kann auch als alleiniges Oxydationsmittel dienen, wenn man die Reaktion durch geringe Mengen Schwefel einleitet; das SO_2 wird bis zum H_2S reduziert. Desgleichen eignet sich verd. H_2SO_4 unter diesen Bedingungen als Oxydationsmittel; sie wird gleichfalls zu H_2S reduziert. Bei der Oxydation von o-Xylol fallen größere Mengen Thiophthalid als stabiles Zwischenprodukt an, besonders wenn man die Reaktionsprodukte unter H_2S -Druck abkühlen läßt, da dann die reversible Weiteroxydation zu Phthalsäure weitgehend unterdrückt wird. (J. org. Chemistry 26, 2929 [1961]). —Ko. (Rd 910)

Isoxazole erhielten R. Cramer und W. R. McClellan aus Acetylen und einem NO/NO_2 -Gemisch in Essigester bei 50 bis 65°C unter Druck. Dabei entstehen 3,3'-Biisoxazol (I) in 60–70 % Ausb. und daneben 3-Cyan-isoxazol (II) und Isoxazol-3-aldehyd



(III) in je 5 bis 10 % Ausb. Arbeitet man mit NO_2 oder NO allein, so sind die Ausbeuten geringer, und im Falle des NO wird eine lange Induktionsperiode beobachtet. (J. org. Chemistry 26, 2976 [1961]). —Ko. (Rd 909)

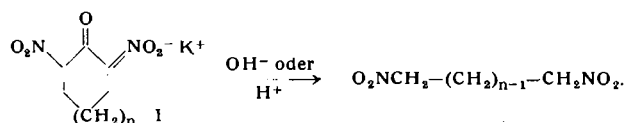
Benzpyren in Böden fand M. Blumer. Bodenproben wurden getrocknet, mit Benzol/Methanol extrahiert und der Extrakt in Isooctan/Benzol und anschließend Isooctan aufgenommen. Nach chromatographischer Reinigung wurden die Kohlenwasserstoffe UV-spektrophotometrisch identifiziert. Außer 3,4-Benzpyren und 1,2-Benzpyren wurden u. a. Chrysen, Perylen, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren und Anthracen gefunden. Die höchste 3,4-Benzpyren-Konzentration betrug $1,3 \text{ mg/kg}$ und entstammte einem Mischwald-Boden aus West Falmouth, Mass., USA. Vermutlich sind die mehrkernigen Aromaten natürliche Abbauprodukte. (Science [Washington] 134, 474 [1961]). —Ko. (Rd 907)

Die Regulierung des Molekulargewichts von isotaktischem Polypropylen untersuchten G. Natta, I. Pasquon und L. Giuffrè. Die Zugabe kleiner Mengen von Zink-diäthylen zu dem aus $\alpha\text{-TiCl}_3$ und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gebildeten Katalysatorsystem bewirkt eine Herabsetzung des Molekulargewichts infolge von Übertragungsprozessen, von denen der wichtigste der Austausch von Alkyl-Gruppen zwischen den metallorganischen Verbindungen und dem Komplex Metall – wachsende Polymerenkette darstellt. Die Zinkalkyle sind bei diesen Austauschprozessen gegenüber den Aluminiumalkylen bevorzugt. Man findet nach Beendigung der Reaktion Zink, das an die Polymerenkette gebunden ist. Die Menge des so gebundenen Zinks (Zinkatome pro Gewichtseinheit Polymeres) ist äquivalent den Äthyl-Gruppen, die aus dem Zink-diäthyl stammen (radiochemisch bestimmt) und die man im Polymeren vorfindet. (Chim. e Ind. [Milano] 43, 871 [1961]). —D'A. (Rd 898)

Ein chlorphosphonyliertes Polyolefin synthetisierten E. C. Leonard jr., W. E. Loeb, J. H. Mason und W. L. Wheelwright. Ein durch Niederdruckpolymerisation unter Verwendung von Organometall-Katalysatoren hergestelltes Äthylen-Propylen-Mischpolymerisat wurde mittels PCl_3 und O_2 mit reaktionsfähigen Phosphonyldichlorid-Gruppen versehen. Nach Hydrolyse oder Alkoholyse zu Phosphonsäure oder Phosphonsäureestern war durch Reaktion mit Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, Vulkanisation möglich. Die Vulkanisate zeichneten sich durch ungewöhnliche Beständigkeit gegen Erhitzen, Ozon und Sauerstoff aus und besaßen ähnliche dielektrische Eigenschaften wie Polyäthylen. (J. appl. Polymer Sci. 5, 157 [1961]). —Ma. (Rd 868)

Die Acrolein-Synthese aus Propylen-Sauerstoff-Gemischen in Kupfer-Röhren ohne Trägerkatalysator wird von M. Agamennone beschrieben. Der sich in den auf 390°C aufgeheizten Bündeln von dünnen Kupferrohren auf der Innenoberfläche bildende Kupferoxyd-Überzug wirkt als Katalysator. Die durch die engen Kupferrohre erreichte schnelle Abführung der Reaktionswärme erlaubt hohe spezifische Ausbeuten. Man arbeitet ohne inertem Gasträger bei 4 atm. Das Propylen/Sauerstoff-Verhältnis liegt zwischen 4:1 und 5:1. In einer halbtechnischen Versuchsanlage mit Rückführung des nicht umgesetzten Gases und Thermostatisierung durch siedendes Dowtherm erhält man bei 0,5 sec Kontaktzeit eine spezifische Ausbeute von 700 g/h-l Reaktorinhalt und eine Gesamt-Aldehyd-Ausbeute von 78 %, bezogen auf Propylen (91 % Acrolein, 4 % Propionaldehyd, 3 % Acetaldehyd, 2 % Formaldehyd). Die Anlage eignet sich auch für die Synthese von Methacrolein aus Isobutylen und Sauerstoff. (Chim. e Ind. [Milano] 43, 875 [1961]). —D'A. (Rd 897)

Eine neue Synthese von α,ω -Dinitroalkanen geben H. Feuer und R. S. Anderson an. Sie beruht auf einer neuen Ringöffnungsreaktion von Mono-K-dinitrocyclanonon (I) zu α,ω -Dinitroalkanen:



Cyclische C_5 – C_7 -Ketone werden alkalisch nitriert, die gebildeten Di-K- α,α' -dinitrocyclanone mit Eisessig in I übergeführt und letztere hydrolytisch zu den Dinitroalkanen gespalten. Beispiele: 1,4-Dinitrobutan, Fp 33–34°, Ausb. 72%; 1,6-Dinitrohexan, Fp 37°C , Ausb. 75%. Auch substituierte α,ω -Dinitroalkane lassen sich so darstellen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2960 [1961]). —Ma. (Rd 865)

Die Bestimmung von Histamin in Geweben ist nach L. T. Kremzner und J. B. Wilson möglich, indem der entproteinisierte Gewebeextrakt mit 0,5 n NaOH und 0,01 m Phosphatpuffer versetzt, durch einen Anionenaustauscher (Dowex-IX8, Bio Rad-IX8 oder IRA-410) in Acetat-Hydroxyd-Form gegeben und mit 0,05 bis 0,01 m Phosphatpuffer gewaschen wird. Das mit 0,5 n NaOH und 1-proz. o-Phthalaldehyd-Lösung versetzte Eluat wurde nach 3 bis 4 min mit 2,5 m H_3PO_4 versetzt und die Fluoreszenz bei 445 m μ mit Anregung bei 345 m μ gemessen. Die Fluoreszenzintensität ist im Bereich von 0,003 bis 0,5 $\mu\text{g/ml}$ der Histamin-Konzentration proportional. (Biochim. biophysica Acta 50, 364 [1961]). —De. (Rd 891)

Kovalenzbindung zwischen Reaktivfarbstoffen und Cellulose bewiesen O. A. Stamm, H. Zollinger, H. Zähler und E. Gümnam. Remazolbrillantblau R, ein Reaktivfarbstoff vom Typ Fbst.- SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3H , wurde bei 50°C in Gegenwart von Na_2SO_4 und Na_3PO_4 auf Cellulosepulver fixiert, das gefärbte Produkt mit *Cellulomonas uda* abgebaut und im Kulturfiltrat papierchromatographisch ein farbiges, lösliches Abbauprodukt identifiziert, dessen saure Hydrolyse Glucose lieferte. Die Reaktion von Procionbrillantblau mit Glucose führte zu Reaktionsprodukten, deren saure Hydrolyse wiederum Glucose gab. (Helv. chim. Acta 44, 1123 [1961]). —Ma. (Rd 866)

Zur Synthese von Ketonen aus Olefinen hydrobrieren H. C. Brown und C. P. Garg das Olefin z. B. mit $\text{LiBH}_4/\text{BF}_3$ in Diäthyläther. Man gibt einen geringen Überschuß an wäßriger Chromsäure zu, läßt 2 h unter Rückfluß sieden und trennt das Keton aus der Ätherlösung ab. Die Ausbeuten sind gut, z. B. 2-Methyl-cyclohexanon aus 1-Methyl-cyclohexen: 87%; Isopinocampchon aus α -Pinen: 72%. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2951 [1961]). —Ko. (Rd 878)

Zur Spurenanalyse von Zuckergemischen ist die Dünnschicht-Chromatographie nach E. Stahl und U. Kallenbach auf Kieselgur-G-Schichten geeignet. Ein Gemisch von 65 Vol.-Teilen Essigsäure-äthylester und 35 Vol.-Teilen i-Propanol (65-proz.) ermöglicht die Trennung von Zuckern im Laufe von 25–30 Minuten. Die Sichtbarmachung der Flecke gelingt mit Anisaldehyd-Schwefelsäure; beim Erhitzen der besprühten Chromatogramme treten deutliche Farbdifferenzen auf, die neben den R_f -Werten zur Identifizierung herangezogen werden können. Es wurden Lactose, Saccharose, Glucose, Fructose, D(+)-Xylose, D(-)-Ribose, L(+)-Rhamnose, D(+)-Digitoxose, L(+)-Arabinose, D(+)-Mannose, D(+)-Galactose, Maltose und L(-)-Sorbitose getrennt. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 0,05 μg , der optimale Bereich bei 0,5 μg Auftragsmenge je Zucker, d. h., daß dieses Verfahren um zwei Zehnerpotenzen empfindlicher ist als die bisherigen chromatographischen Bestimmungsmethoden. (J. Chromatogr. 5, 351 [1961]). —De. (Rd 821)

Literatur

Kinetics and Mechanism — A Study of Homogeneous Chemical Reactions, von A. A. Frost und R. G. Pearson. John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1961. 2. Aufl., IX, 405 S., geb. \$ 11.—.

In ihrem Vorwort zur ersten Auflage bezeichnen die Autoren das Buch als „textbook for courses at the graduate level and as a reference book for those interested in the study of the mechanisms of chemical reactions“. Schauen wir uns in der deutschsprachigen Fachliteratur um, so werden wir vergeblich nach einem solchen „textbook“ suchen. Es ist daher weniger das Erscheinen einer neuen Auflage, als vielmehr die Existenz des Buches an sich, die Gegenstand dieser Besprechung sein soll.

Bereits der Titel charakterisiert in treffender Weise das Anliegen des Buches: Er führt den Leser direkt an die Problemstellung der chemischen Kinetik heran, nämlich an die zweifache Frage: „Wie“ und „wie schnell“ verläuft die Reaktion? Ein gutes Lehrbuch ist immer durch die sorgfältige Auswahl des Stoffes gekennzeichnet. Nach einer Einführung in die phänomenologische Behandlung von reaktionskinetischen Erscheinungen wird zunächst ein Einblick in die Theorie der Geschwindigkeitskonstanten gegeben, wobei neben der Molekularstoßtheorie auch die Theorie des Übergangszustandes eingehender behandelt wird. Aus didaktischen Gründen sind die einfachen Fälle herausgestellt, diese aber auch konsequent — und ohne die in vielen Lehrbüchern üblichen (manchmal aber fragwürdigen) Plausibilitätsbetrachtungen — behandelt (vgl. z. B. Integration des Stoßansatzes). Dafür müssen natürlich gewisse Einschränkungen hinsichtlich der Behandlung spezifischer Probleme in Kauf genommen werden. Der Reaktionskinetiker wird daher bei der Behandlung der Gasreaktionen doch gelegentlich *Slaters* „Theory of unimolecular Reactions“ zu Rate

ziehen müssen. Entsprechende weiterführende Literatur ist aber in reichlichem Maße zitiert. Bei der Behandlung der Lösungsreaktionen stehen halbempirische Methoden im Vordergrund. Diese werden aber kritisch beleuchtet und mit einer Fülle von Versuchsmaterial verglichen.

Der Chemiker wird besonders die sehr ausführliche Behandlung einzelner, ausgewählter Reaktionsmechanismen begrüßen, denn erst dadurch wird die Methodik der reaktionskinetischen Analyse klar herausgestellt. Durch Hereinnahme neuester Meßergebnisse — z. B. ist der Behandlung schneller Reaktionen in der Neuauflage ein ganzes Kapitel gewidmet — vermittelt das Buch auch einen guten Überblick über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens.

Das Buch ist als Einführung in das Gebiet der Reaktionskinetik sehr zu empfehlen. Es wäre wünschenswert, wenn unseren Studenten ein entsprechendes Lehrbuch auch in der deutschsprachigen Literatur zur Verfügung stünde¹⁾.

M. Eigen [NB 787]

X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, von R. W. M. D'Eye und E. Wail. Butterworths Scientific Publications, London 1960. 1. Aufl., VIII, 222 S., zahlr. Abb., geb. 45 s.

Die Verfasser gehen davon aus, daß die Auswertung von Pulverdiagrammen zu den elementaren Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie gehört. Sie wollen daher mit dem Buch Chemikern ohne Erfahrung in der Kristallographie eine Möglichkeit zur Einarbeitung bieten. Dementsprechend sind die theoretischen und allgemeinen kristallographischen Kapitel äußerst knapp gefaßt. Das Buch erhält so eine Mittelstellung zwischen einer Formelsamm-

¹⁾ Erscheint in deutscher Übersetzung demnächst im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.