

Ultraviolett-Lampe erkennt man gelbgrüne Fluoreszenz- oder dunkle Absorptionsflecken auf grün fluoreszierendem Grund. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 2 γ /Fleck. Da die Kieselgel-Schicht bei Verwendung von Chloroform-Aceton Gemischen eine Kapazität von über 1 mg/Fleck besitzt, können Verunreinigungen bis zu 0,2% sicher erkannt werden.

Die Ester von N-substituierten Aminosäuren, Di- und Tripeptiden wandern mit charakteristischen R_F -Werten in Chloroform-Aceton (9:1, 8:2) oder Cyclohexan-Essigester (1:1). Höhere Acyl-oligopeptidester sowie Acyl-di- und -tripeptidester mit polaren Gruppen in der Seitenkette (z. B. Histidin-Derivate) benötigen stärkere Elution mit Chloroform-Methanol (9:1). In diesen wasserfreien Medien verbleiben die am Carboxyl- oder Amino-Ende nicht geschützten Verbindungen beim Startpunkt. -- Als Fließmittel für Peptid-Derivate mit freien Carboxyl- oder Amino-Gruppen eignen sich die bei der Dünnschicht-Chromatographie von Aminosäuren [2] verwendeten Lösungsmittel-Systeme.

Untersucht wurden Carboxy-, p-Nitrocarboxy-, Trifluoracetyl-, Trityl-, Tosyl- und Phthalyl-Derivate von Aminosäuren bis Pentapeptiden mit Glycin, Alanin, Leucin, Valin, Glutaminsäure, Tyrosin und Histidin sowie ihre Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und Cyanmethylester.

Eingegangen am 28. Dezember 1961 [Z 193]

[1] H. Brockmann u. F. Volpers, Chem. Ber. 80, 77 (1947).

[2] M. Brenner u. A. Niederwieser, Experientia (Basel) 16, 378 (1960).

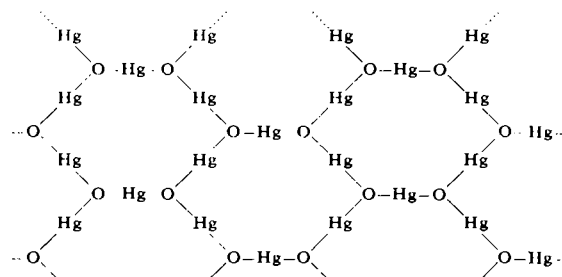
Zur Konstitution von $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{HgO}$

Von Dr. G. Nagorsen, Dr. S. Lyng, Dr. Alarich Weiss und Prof. Dr. Armin Weiss [1]

Chemisches Institut der Universität Heidelberg und Eduard-Zintl-Institut der T. H. Darmstadt

Das bereits seit 1604 in der Literatur bekannte und medizinisch verwendete „*turpethum minerale*“ $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{HgO}$ erwies sich bei der röntgenographischen Strukturbestimmung als Quecksilberoxoniumsulfat. Die polymeren Oxonium-

Kationen $(\text{Hg}_3\text{O}_2)^{2+}$ bilden zweidimensional unendliche, leicht gewellte Schichten.



In den Maschen der weiträumigen Kationen-Netze liegen die Sulfat-Ionen. Die Atomabstände Hg O entsprechen mit 2,03 Å sehr gut dem theoretisch für homöopolare Bindung errechneten Wert (2,09 Å). Die Valenzwinkel O Hg-O scheinen für die verschiedenen Quecksilber-Atome unterschiedlich zu sein. Nach den bisherigen Ergebnissen beträgt er an dem einen ca. 180°, an den beiden anderen etwa 170°.

Kristallographische Daten:

Trigonal-Raumgruppe $P 3_1 21 (D_3^+)$

$a = 7,03 \text{ Å}$, $c = 9,98 \text{ Å}$

$d_m = 8,41 \text{ g/cm}^3$, $d_x = 8,52 \text{ g/cm}^3$, $Z = 3$

Atomlagen:

6 Hg in 6c mit $x = 0,307$, $y = 0,807$, $z = -0,019$;

3 Hg in 3a mit $x = 0,693$;

6 O in 6c mit $x = 0,474$, $y = 0,141$, $z = 0,000$ (= Oxonium-Sauerstoff)

3 S in 3a mit $x = 0,220$;

6 O in 6c mit $x = 0,824$, $y = 0,977$, $z = 0,078$ } (= Sulfat-

6 O in 6c mit $x = 0,724$, $y = 0,597$, $z = 0,094$ } Sauerstoff)

Die Parameter sind als vorläufig zu betrachten. Sie sollen mit verfeinerten Intensitätsmessungen unter Berücksichtigung der starken Absorption verbessert werden.

Die Verbindung $\text{HgSeO}_4 \cdot 2 \text{HgO}$ erwies sich als isotyp mit dem Sulfat ($a = 7,12 \text{ Å}$, $c = 10,05 \text{ Å}$).

Eingegangen am 8. Januar 1962 [Z 199]

[1] 16. Mitteilung über die Chemie des Quecksilbers. 15. Mittlg.: A. Weiss u. E. Michel, Z. Naturforsch. 15b, 680 (1960).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemikertreffen in Wien

Die vom Verein Österreichischer Chemiker und der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltete Tagung fand vom 12. bis 14. Oktober 1961 statt.

Aus den Vorträgen:

Photometrische Nebeneinanderbestimmung von Nicotin und Pyridin

E. Asmus, Berlin-Charlottenburg

Setzt man Pyridin bzw. Nicotin mit einem Mischreagens aus Kaliumcyanid, Chloramin und Barbitursäure um, so entstehen Polymethinfarbstoffe, deren Absorptionsbanden um ca. 80 m μ auseinanderliegen. Durch Studium der maximal erreichbaren Extinktionsmodulwerte und der Farbausbildungszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Temperatur, den Konzentrationsverhältnissen usw. gelingt ein Einblick in den Reaktionsmechanismus der Farbbildung. Ist Pyridin die Ausgangssubstanz, so entsteht durch Kondensation von

Glutacondialdehyd mit zwei Barbitursäuremolekeln ein symmetrischer Polymethin-Farbstoff; der sich vom Nicotin ableitende Farbstoff scheint nur eine Barbitursäure-Molekel zu seiner Bildung zu benötigen.

Man kann nicht nur sehr kleine Mengen Pyridin oder Nicotin photometrisch nachweisen, sondern auch beide Basen nebeneinander optisch bestimmen. Dabei wird das Pyridin durch Messung bei der Wellenlänge der Hg-Linie 578, das Nicotin durch Messung mit der Cd-Linie 509 m μ erfaßt. Mit einem Fehler, der 3% des Meßwertes nicht übersteigt, lassen sich Gemische analysieren, deren Zusammensetzung zwischen 1% Pyridin neben 99% Nicotin und 90% Pyridin neben 10% Nicotin liegt. Die im ersteren Falle benötigten Absolutmengen zur Durchführung der Bestimmung betragen 1 μg Pyridin neben 99 μg Nicotin, im zweiten 1 μg Nicotin neben 9 μg Pyridin.

Die Nebeneinanderbestimmung von Nicotin und Pyridin ist von Bedeutung bei der Ermittlung des Nicotiningehaltes im Tabakrauch. Die hohe Empfindlichkeit der Methode erlaubt es, die in einem einzigen Zigarettenzug enthaltene Nicotin-

menge zu bestimmen. Gegenüber der klassischen Nicotinbestimmungsmethode ergibt sich eine wesentliche Verkürzung der Analysendauer.

Herstellung von Reinst Eisen

H. Bach, Wien

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, mit welchem Eisen von mindestens 99,99 % Fe erzeugt werden kann. Als Ausgangsprodukt dient schwefelsaure Eisen(II)-sulfatlösung. Das Eisen wird an Quecksilberkathoden abgeschieden. Die Reinheit dieses etwa 1-proz. Amalgams ist von der Stromdichte und Eisen(II)-sulfatkonzentration abhängig.

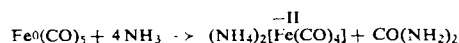
Eine Feinreinigung des Amalgams wird durch Waschprozesse und Phasentausch erzielt, wobei die Fähigkeit des Eisenamalgams, sich ebenfalls am Phasentausch zu beteiligen, berücksichtigt werden muß. Die Abtrennung des Quecksilbers gelingt durch Schwelung in einem speziellen Vakuumschmelofen bei etwa 10 Torr. Die Entfernung des Sauerstoffes wird unmittelbar nach der Schwelung durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 1200 °C vorgenommen.

Für das Erschmelzen von kompaktem Metall sind die Vorgänge beim Vakuumschmelzen genauer untersucht worden. Es zeigte sich, daß beim Vakuumschmelzen eine zusätzliche Verbesserung des Reinheitsgrades des Eisens erzielt werden kann.

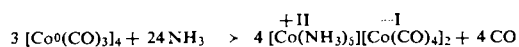
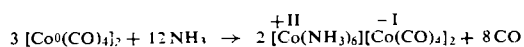
Reaktionen von Metallcarbonylen und Cyanokomplexen in flüssigem Ammoniak

H. Behrens, N. Harder, Alexius Müller, H. Wakamatsu und J. Zizlsperger, München

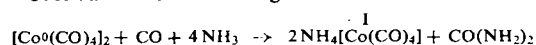
Während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe mit flüssigem NH₃ oberhalb 60 °C schrittweise CO-Substitution unter Bildung der Tricarbonyl-triamminverbindungen M(CO)₃(NH₃)₃ (M = Cr, Mo, W) als Endprodukte eintritt, beobachtet man beim Fe(CO)₅ eine der „Basenreaktion“ mit wäßriger KOH analoge Umsetzung:



[Co(CO)₄]₂ und [Co(CO)₃]₄ unterliegen primär in flüssigem Ammoniak der Valenzdisproportionierung [1]:

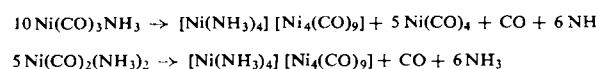


wobei das entbundene CO gemäß



weiter umgesetzt wird.

Unübersichtlicher verläuft die Reaktion mit Ni(CO)₄ zwischen -25 und 110 °C [2]. Unter CO-Abgabe erhält man Verbindungsgemische der Zusammensetzung Ni(CO)_{4-x}(NH₃)_x, die aus wechselnden Anteilen von Ni(CO)₃NH₃ und Ni(CO)₂(NH₃)₂ bestehen. Oberhalb -60 °C kommt es zur Disproportionierung:

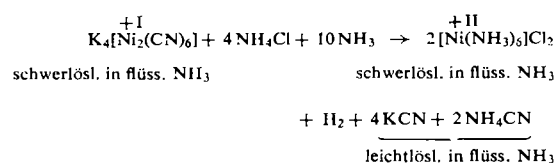


Während K₂[Ni(CN)₄] und K₄[Ni₂(CN)₆] mit flüssigem NH₃ auch bei 120 °C nicht reagieren, wird das sog. „Bellucci-

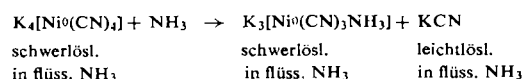
[1] H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 [1955].

[2] H. Behrens u. J. Zizlsperger, J. prakt. Chem., im Druck.

Salz“ bereits bei 20 °C durch NH₄Cl unter Entwicklung von 1 Mol H₂/Mol K₄[Ni₂(CN)₆] und Eliminierung sämtlicher CN⁻-Gruppen zu [Ni(NH₃)₆]Cl₂ oxydiert:



Beim Erwärmen von K₄[Ni(CN)₄] mit flüssigem NH₃ auf 120 °C erhält man unter Substitution einer CN⁻-Gruppe durch NH₃ dunkelgrünes K₃[Ni(CN)₃NH₃]:



Durch Säurezersetzung im Aquo- und Ammonosystem wird nachgewiesen, daß das Nickel im K₃[Ni(CN)₃NH₃] die Oxydationszahl 0 wie im K₄[Ni(CN)₄] oder Ni(CO)₄ besitzt.

Über Komplexe des Zinks

H. Bode, Hannover

Es wurde die Verteilung von Zink zwischen wäßriger Phase und CCl₄ bei Anwesenheit von Diäthyl-dithiocarbamidsäure (HDDTC), die gegenüber der Zinkmenge stöchiometrisch im Überschuß vorhanden war, gemessen. Dabei wurde der pH-Wert der wäßrigen Phase sowie die CN⁻-Konzentration und die NH₃-Konzentration in der wäßrigen Phase variiert. In der organischen Phase war nur mit der Anwesenheit von Zn(DDTC)₂ zu rechnen, während in der wäßrigen Phase, je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Komplexe des Zinks vorliegen. Aus den Verteilungskurven wurden die Stabilitätskonstanten mehrerer Zinkkomplexe bestimmt:

$$\begin{array}{l} [\text{Zn}(\text{OH})_3]^- \cdot 5 \cdot 10^{13}, [\text{Zn}(\text{DDTC})_2]^{+} \cdot 1 \cdot 10^8, [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \cdot 4,5 \cdot 10^{19}, \\ [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{CN})_2]^{2-} \cdot 3 \cdot 10^{18}, [\text{Zn}(\text{OH})(\text{NH}_3)_2]^{+} \cdot 3 \cdot 10^{11}, \\ [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]^0 \cdot 1 \cdot 10^{14}. \end{array}$$

Die Werte gelten für eine Ionenstärke von 0,1 und wurden berechnet unter Verwendung der von Bjerrum angegebenen Stabilitätskonstanten für die Komplexe [Zn(NH₃)₄]²⁺ und [Zn(NH₃)₃]²⁺ und den in eigenen Versuchen ermittelten Werten für die Dissoziationskonstante der HDDTC (5 · 10⁻⁴) und die Verteilungskonstante der HDDTC (245).

Synthesen und Eigenschaften des Cycloheptandions-(1.3)

B. Eistert, Saarbrücken (mit F. Haupter und K. Schank)

Cycloheptandion-(1.3) wurde erstmals durch katalytische Hydrierung des 3-Hydroxytropons oder des 2.5.7-Tribrom-3-hydroxytropons in alkalischer Lösung in Form seines mesomeren Enolat-Anions gewonnen. Das daraus mit Säure freigesetzte neue β-Diketon (K_{p12} 116 °C) koppelt mit aromatischen Diazoniumsalzen und gibt mit 2 Moll. 2.4-Dinitrophenylhydrazin ein Bis-Derivat (Fp 204 °C). Da es, im Gegensatz zu offenkettigen β-Diketonen, aus sterischen Gründen kein Enolchelat bilden kann, ist es in hydrophoben Solvenzien (Cyclohexan) ebensowenig enolisiert wie seine niederen Homologen. Auch im unverdünnten Zustand und in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln zeigt es nur minimale Enolisierungstendenz: Im IR-Spektrum des Ölfilms findet man nur die Andeutung einer OH-Bande, jedoch die für symmetrische, nicht-enolisierte β-Dicarbonyl-Verbindungen typische Aufspaltung der CO-Frequenz. Das UV-Spektrum der (Spuren HCl enthaltenden) methanolischen Lösung zeigt nur eine sehr niedrige Enolbande (λ_{max} ca. 270 mμ, ε ca.