

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.

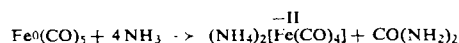
Eine Feinreinigung des Amalgams wird durch Waschprozesse und Phasentausch erzielt, wobei die Fähigkeit des Eisenamalgams, sich ebenfalls am Phasentausch zu beteiligen, berücksichtigt werden muß. Die Abtrennung des Quecksilbers gelingt durch Schwelung in einem speziellen Vakuumschmelofen bei etwa 10 Torr. 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.

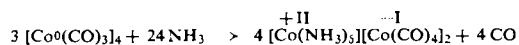
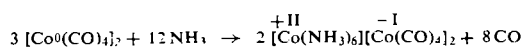
Reaktionen von Metallcarbonylen und Cyanokomplexen in flüssigem Ammoniak

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

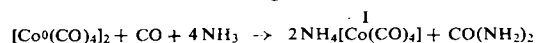
Während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe mit flüssigem NH₃ oberhalb 60 °C schrittweise CO-Substitution unter Bildung der Tricarbonyl-triamminverbindungen M(CO)₃(NH₃)₃ (M = Cr, Mo, W) als Endprodukte eintritt, beobachtet man beim Fe(CO)₅ eine der „Basenreaktion“ mit wäßriger KOH analoge Umsetzung:



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

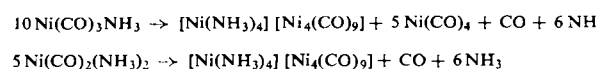


wobei das entbundene CO gemäß



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:

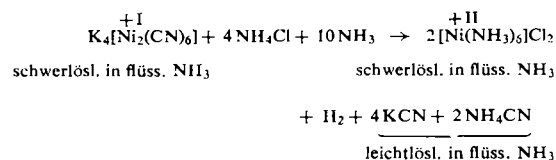


Während K₂[Ni(CN)₄] und K₄[Ni₂(CN)₆] mit flüssigem NH₃ auch bei 120 °C nicht reagieren, wird das sog. „Bellucci-

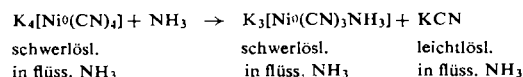
[1] H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 [1955].

[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:

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

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) kuppelt 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.

600), die bei Zugabe von Alkali in eine normal-hohe Enolat-Bande (λ_{\max} 287 m μ , ϵ ca. 22000) übergeht. Die Gründe für die geringe Enolisierungstendenz wurden von der „Molekel-Mobilität“ aus diskutiert.

Abschließend wurde über eine ergiebigere Synthese des Cycloheptandions-(1.3) berichtet, wobei Cyclohexandion-(1.3)-mono-äthylenketal mit Diazoessigester unter Zusatz von Zinkchlorid umgesetzt und der entstandene 7-Ring-Carbonsäureester verseift und decarboxyliert wird.

Substitutionsreaktionen an Aromaten-metall-komplexen

E. O. Fischer, München (nach Arbeiten mit H. Brunner und E. Priebe)

Es wurde über erste Substitutionen an $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mittels Metallierung mit Na-Amyl [1] berichtet. Unabhängig vom Mol-verhältnis $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2:\text{NaC}_5\text{H}_{11}$ (1:2,5 bis 1:7) erhält man stets ein Gemisch von monometalliertem Komplex und homoannular disubstituiertem. Das Verhältnis verschiebt sich mit steigender Menge an $\text{NaC}_5\text{H}_{11}$ stetig mehr zu letzterem. Sekundärumssetzungen mit D_2O , Methyljodid, CO_2 /Dimethylsulfat sowie Benzaldehyd wurden eingehender untersucht. Neben dem eindeutig als Isomerengemisch (o:m:p \approx 1:5:2) erkannten roten „Di-benzol-chrom(0)-di-carbonsäure-di-methyl-ester“ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ [1] wurde in rotbraunen Kristallen vom Fp 82,5–83,5°C auch Benzol-chrom(0)-benzoesäure-methylester $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ gefaßt. Aus der Aldehyd-Umsetzung wurde rotes, kristallines, sublimierbares Benzol-chrom(0)-benzophenon $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}^0\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ (Fp 99–100°C) isoliert. Abschließend wurde über die ganz ähnlich verlaufende, durch Methylierung belegte Metallierung des $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und des besonders interessierenden $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ berichtet, mit dem erstmals ein paramagnetischer Aromatenkomplex substituiert werden konnte. Die Metallierung des π -gebundenen Benzols ähnelt der des freien Benzols sehr, erlaubt jedoch keinen Rückschluß auf den aromatischen Charakter der Sechsringe im Komplex.

„Umesterung“ zwischen Berylliumoxydpropionat und -acetat

H. D. Hardt, Saarbrücken

Berylliumoxydpropionat und -acetat reagieren in der Schmelze in einer Art „Umesterung“ mit gegenseitigem Austausch der Säuregruppen. Es entstehen intramolekulare Mischverbindungen des Typs $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOC}\cdot\text{CH}_3)_x(\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3)_{6-x}$, besonders leicht im Bereich $x = 1$ bis $x = 2$, wo eine nur 24-stündige Temperung bei 150°C genügt. Dabei verengen sich die anfangs zu beobachtenden Schmelzintervalle bis zum nahezu scharfen Schmelzpunkt.

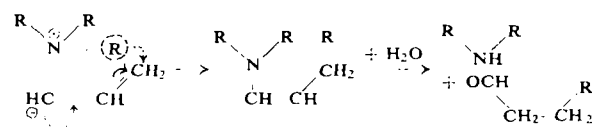
Die intramolekularen Mischverbindungen zwischen $x = 2$ und $x = 4$ liefern das gleiche Röntgenstreubild, unterscheiden sich jedoch von den Komponenten durch eine charakteristische Interferenzlücke.

Umlagerungen von Ammoniumbetainen

H. Hellmann, Tübingen

Orthometalliertes Fluorbenzol fungiert bei Umsetzungen mit tert. Aminen meist als Dehydrobenzol-Quelle. Durch Addition der Amine an Dehydrobenzol entstehen Betaine, die sich je nach Konstitution des Amins durch Umlagerung stabilisieren. Als Umlagerungsreaktionen wurden intramolekulare Orthoalkylierung, intermolekulare Alkylierung, Hofmann-Abbau und Stevens-Umlagerung beobachtet. Im Falle der Allylamine wurde neben der Stevens-Umlagerung mit Wan-

derung eines Restes vom Ammonium-Stickstoff zur α -Stellung der Allylgruppe auch eine solche zur γ -Stellung festgestellt:



Dabei entstehen Enamine, die nach Hydrolyse in Aldehyde und sekundäre Amine gespalten werden. Wie die Untersuchung zeigte, muß mit dieser neuen Umlagerung bei Einwirkung von starken Basen auf quartäre Allyl-ammoniumsalze stets als Konkurrenzreaktion zur Stevens-Umlagerung gerechnet werden.

Kalium als Promotor in Eisenkatalysatoren

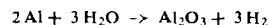
H. Köbel und Mitarbeiter, Berlin (vorgetr. von H. Hammer, Berlin)

Kalium ist in Eisenkatalysatoren, wie sie bei der Ammoniak-synthese und der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet werden, als struktureller und energetischer Promotor wirksam. Bei einer bestimmten kleinen Promotorkonzentration findet man ein Maximum der katalytischen Aktivität, das mit einem Minimum der Röntgenlinien-Intensität und der Breite der Porenradien-Verteilungsspektren zusammenfällt. Durch eine kleine Menge des Promotors wird die Chemisorptionswärme von CO an metallischem Eisen stark erhöht. Aus Messungen der Elektronenaustrittsarbeit und der elektrischen Leitfähigkeit von im Hochvakuum aufgedampften Eisenfilmen und deren Änderungen durch Chemisorption von CO und H_2 wurde die Richtung der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Metall bestimmt und ihre Beeinflussung durch Dotierung mit Kalium untersucht. Die Ergebnisse gestatten einen Einblick in den Mechanismus der Steuerung der Selektivität bei der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisenkatalysatoren durch den Kaliumpromotor. Im Bereich kleiner Dotierungen überwiegt der energetische Einfluß auf die Selektivität. Bei höherer Dotierung wird eine Parallelität zwischen mittlerem Porenradius und Selektivität gefunden.

Neuere Untersuchungen über aktiven Korund

H. Krischner und K. Torkar, Graz

Bedingt durch die Ähnlichkeit im Gitterbau zwischen dem wasserfreien AlF_3 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ist es möglich, bei der thermischen Hydrolyse von AlF_3 unter speziellen Bedingungen, bei relativ tiefen Temperaturen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr feinteilig und aktiv herzustellen. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für aktiven α -Korund wurde bei der hydrothermalen Zersetzung metallischen Aluminiums gefunden.



Zwischen 320 und etwa 400°C bildet sich im Bereiche des ungesättigten Wasserdampfes bis zu Drucken von etwa 100 atm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in aktiver Form. Die Teilchengröße dieser Präparate liegt zwischen 300 und 700 Å, die spez. Oberfläche beträgt 30 bis 80 m²/g. Besonders hervorzuheben ist die Bewässerung von α -Korund unter Wasserdampfdruck sowohl zu Böhmit als auch zu Diaspor. Dadurch ist eine Darstellungsmöglichkeit für Diaspor gefunden, die ohne Anwendung von Impfkristallen sehr reine und gut kristallisierte Präparate liefert.

Die Darstellung von Diaspor gelang außerdem direkt aus metallischem Al und Wasserdampf ohne Anwendung von Impfkristallen. Über zwei neue Aluminiumoxydformen wurde berichtet. Als Autoklavengamma wird ein schlecht kristallisiertes Al-Oxyd bezeichnet, das im Bereich niedriger Wasserdampfdrucke oberhalb 400°C entsteht. Bei höheren Wasserdampfdrucke bildet sich die Al_2O_3 -Form K I, die ein

[1] E. O. Fischer u. H. Brunner, Z. Naturforsch. 16b, 406 [1961].