

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.

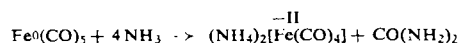
Eine Feinreinigung des Amalgams wird durch Waschprozesse und Phasentausch erzielt, wobei die Fähigkeit des Eisenamalgams, sich ebenfalls am Phasentausch zu beteiligen, berücksichtigt werden muß. Die Abtrennung des Quecksilbers gelingt durch Schwelung in einem speziellen Vakuumschmelofen bei etwa 10 Torr.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

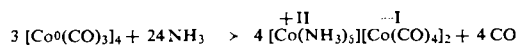
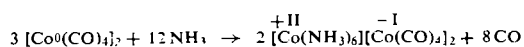
Reaktionen von Metallcarbonylen und Cyanokomplexen in flüssigem Ammoniak

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

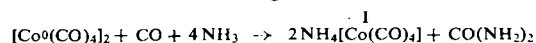
Während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe mit flüssigem NH₃ oberhalb 60 °C schrittweise CO-Substitution unter Bildung der Tricarbonyl-triamminverbindungen M(CO)₃(NH₃)₃ (M = Cr, Mo, W) als Endprodukte eintritt, beobachtet man beim Fe(CO)₅ eine der „Basenreaktion“ mit wäßriger KOH analoge Umsetzung:



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

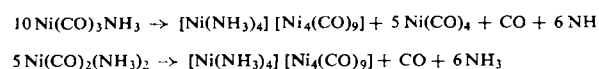


wobei das entbundene CO gemäß



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:

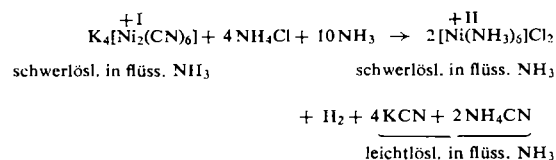


Während K₂[Ni(CN)₄] und K₄[Ni₂(CN)₆] mit flüssigem NH₃ auch bei 120 °C nicht reagieren, wird das sog. „Bellucci-

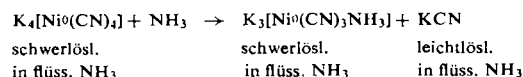
[1] H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 [1955].

[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.