

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

Herstellung von Reinstiesen

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.

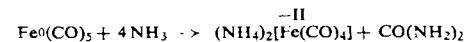
Eine Feinreinigung des Amalgams wird durch Waschprozesse und Phasentausch erzielt, wobei die Fähigkeit des Eisenamalgams, sich ebenfalls am Phasentausch zu beteiligen, berücksichtigt werden muß. Die Abtrennung des Quecksilbers gelingt durch Schwelung in einem speziellen Vakuumschmelzofen bei etwa 10 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 Vakumschmelzen genauer untersucht worden. Es zeigte sich, daß beim Vakumschmelzen eine zusätzliche Verbesserung des Reinheitsgrades des Eisens erzielt werden kann.

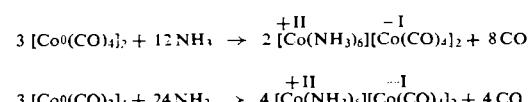
Reaktionen von Metallcarbonylen und Cyanokomplexen in flüssigem Ammoniak

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

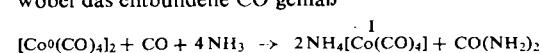
Während bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe mit flüssigem NH_3 oberhalb 60°C schrittweise CO-Substitution unter Bildung der Tricarbonyl-triamminverbindungen $\text{M}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) als Endprodukte eintritt, beobachtet man beim $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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]:

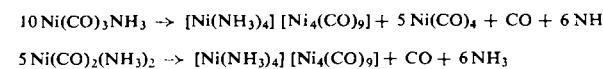


wobei das angebundene CO gemäß



weiter umgesetzt wird.

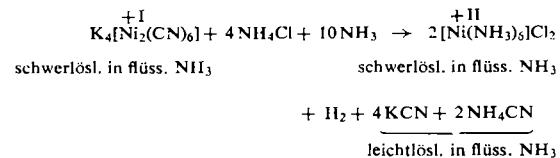
Unübersichtlicher verläuft die Reaktion mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zwischen -25 und 110°C [2]. Unter CO-Abgabe erhält man Verbindungsgemische der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CO})_{4-x}(\text{NH}_3)_x$, die aus wechselnden Anteilen von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{NH}_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2$ bestehen. Oberhalb -60°C kommt es zur Disproportionierung:



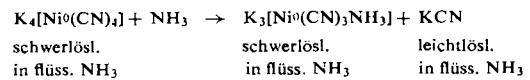
Während $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_4[Ni_2(CN)_6]$ mit flüssigem NH_3 , auch bei $120^\circ C$ nicht reagieren, wird das sog. „Bellucci-

[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 $K_4[Ni(CN)_4]$ mit flüssigem NH_3 auf $120^\circ C$ erhält man unter Substitution einer CN^- -Gruppe durch NH_3 dunkelgrünes $K_3[Ni(CN)_3NH_3]$:

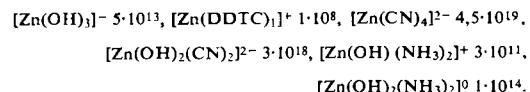


Durch Säurcersetzung im Aquo- und Ammonosystem wird nachgewiesen, daß das Nickel im $K_3[Ni(CN)_3NH_3]$ die Oxydationszahl 0 wie im $K_4[Ni(CN)_4]$ oder $Ni(CO)_4$ besitzt.

Über Komplexe des Zinks

H. Bode, Hannover

Es wurde die Verteilung von Zink zwischen wäßriger Phase und CCl_4 bei Anwesenheit von Diäthyl-dithiocarbamidsäure (HDDTC), die gegenüber der Zinkmenge stöchiometrisch im Überschuß vorhanden war, gemessen. Dabei wurde der $p\text{H}$ -Wert der wäßrigen Phase sowie die CN^- -Konzentration und die NH_3 -Konzentration in der wäßrigen Phase variiert. In der organischen Phase war nur mit der Anwesenheit von $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ 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:



Die Werte gelten für eine Ionenstärke von 0,1 und wurden berechnet unter Verwendung der von *Bjerrum* angegebenen Stabilitätskonstanten für die Komplexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2-}$ und den in eigenen Versuchen ermittelten Werten für die Dissoziationskonstante der $\text{HDDTC}(5 \cdot 10^{-4})$ 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 (Kp_{12} 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 $\mu\mu$, ϵ ca.