

Die Komplexe setzen sich mit Triphenylphosphin unter CO-Abspaltung zu isolierbaren Mono-triphenylphosphin-Derivaten um. Bemerkenswert ist das Verhalten der 1-Acylmethyl- π -allylkobaltcarbonyle gegenüber sterisch gehinderten Basen wie Dicyclohexyl-äthylamin. Hier wird ein neben der Carbonylgruppe stehendes Proton abgelöst und ein $\text{Co}(\text{CO})_3^-$ -Ion eliminiert, so daß ein Acyl-dien entsteht. Wird der Komplex in Gegenwart von CO gespalten, dann nimmt das $\text{Co}(\text{CO})_3^-$ -Ion CO auf zum $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Ion, das wiederum zur Herstellung von Acylkobaltcarbonylen verwendet werden kann. Die Acyldien-Synthese kann daher katalytisch durchgeführt werden.

J. H. Richards (Pasadena, Cal., USA), studierte die Umsetzung von Diazomethan und Methylen mit Metallocenen. Während Ferrocen weder mit der Diazo-Verbindung noch mit dem Carben reagiert, ergeben Diazomethan und Nickellocen Polymethylen. Ein Mechanismus wird diskutiert, bei dem zunächst das aus Diazomethan entstehende Methylen im Triplett-Zustand mit den beiden ungepaarten Elektronen des Nickellocens zu $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}=\text{CH}_2$ reagiert. Dieses hochreaktive Zwischenprodukt leitet die Zersetzung von Diazomethan zu Polymethylen ein.

Nach *M. L. H. Green* (Cambridge, England), addieren Verbindungen vom Typ $\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\sigma-\text{CH}_2-\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{CH}$; CN, COR) bereitwillig ein Proton, wobei stabile Kationen entstehen, die als Salze isolierbar sind. Bei $\text{R} = \text{C}\equiv\text{H}$ geht der σ -gebundene Rest in ein Allen-System über, das mit einer π -Bindung an das Eisen-Atom gebunden ist $[(\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\pi-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2)^+]$, bei $\text{R} = \text{CN}$ liegt vermutlich eine Keten-imin-Gruppierung vor $[(\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2-\pi-\text{CH}=\text{C}=\text{NH})^+]$. $\text{H}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\sigma-\text{CD}(\text{CH}_3)_2$ reagiert mit Tritylfluoroborat unter Hydrid-Abspaltung zu



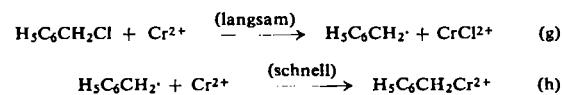
L. Vaska (Pittsburgh, Pa., USA) berichtete über die Aktivierung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Übergangsmetall-Ionen und Komplexe. Der quadratische $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ -Komplex (4) addiert in einer cis-Addition reversibel Wasserstoff, wobei $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ entsteht. In solchen für die Übertragung von Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung verantwortlichen Komplexen

wechselt das Zentralatom Oxydationsstufe und Koordinationszahl. Der Hydrid-Komplex reagiert mit HCl erst zu $\text{IrH}(\text{Cl})_2\text{CO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und dann zu $\text{IrCl}_3(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, in welchem das Zentralatom die Oxydationsstufe 3 hat. (4) nimmt auch Sauerstoff auf, wobei $\text{IrO}_2(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ entsteht. Hier scheint der Sauerstoff als Peroxyd vorzuliegen und über beide O-Atome an das Ir gebunden zu sein. Mit HCl wird H_2O_2 freigesetzt, mit Cl_2 molekularer Sauerstoff.

Sonstige Arbeitsgebiete

Mit Röntgenstrukturanalysen befaßten sich neben anderen *T. L. Brown* (Urbana, Ill., USA) und *L. F. Dahl* (Madison, Wis., USA). Nach *T. L. Brown* handelt es sich bei dem festen $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ um ein kettenförmiges Molekül, bei dem sich Li und Al in der Kette abwechseln. Die Alkylgruppen sind über ihr C-Atom in einer unsymmetrischen Dreizentrenbindung je an ein Al- und an ein Li-Atom gebunden. Nach *L. F. Dahl* ist in $[\text{H}_5\text{C}_2\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ und $[\text{SFe}(\text{CO})_3]_2$ eine „geogene“ Fe-Fe-Bindung anzunehmen, was sich aus der Form des Moleküls und aus den Richtungen der überlappenden Orbitale ergibt. Die Strukturanalyse des $\text{Se}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ergab, daß hier ein neuer Typ von Eisenkomplexen mit Eisen in der Koordinationszahl sieben vorliegt.

J. K. Kochi (Cleveland, Ohio, USA) berichtete über $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{Cr}^{2+}$. Dieses Ion bildet sich bei der Einwirkung von Cr^{2+} -Ionen auf Benzylchlorid in wäßrigem Alkohol nach den Gleichungen (g) und (h).



Die intermediär auftretenden Benzylradikale können z. B. mit Acrylnitril abgefangen werden. Benzylchrom-Ionen besitzen ein Absorptionspektrum mit einem Maximum bei etwa $360 \text{ m}\mu$, das Blauverschiebung zeigt, wenn man elektronenanziehende Substituenten in den Ring einführt und Rotverschiebung, wenn man ihn mit elektronendrückenden Liganden substituiert.

[VB 742]

Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V.

Hauptversammlung vom 10. bis 13. Juni 1963 in Berlin

Aus den Vorträgen:

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Ausscheidungsvorgänge in Aluminium-Magnesium-Legierungen

M. Feller-Kniepmeier, K. Detert und L. Thomas, Berlin

Mit elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen wurden die Ausscheidungen aus den übersättigten Mischkristallen AlMg_8 und AlMg_{10} untersucht. Die Legierung AlMg_{10} zeigt bei einer Anlaßtemperatur von 150°C nach 1 Std. Glühzeit in einigen Korngrenzen Kristalle der β -Gleichgewichtsphase. Innerhalb der Körner sind keine Ausscheidungen sichtbar. Nach 6 Std. Auslagerung hat die Ausscheidung auch innerhalb einiger Körner eingesetzt; jedoch wird hier nicht die stabile β -Phase, sondern die metastabile β' -Phase gebildet. Die Entstehung der Gleichgewichtsphase an den Korngrenzen und einer metastabilen Phase im Korninneren wird durch den unterschiedlichen Betrag der Keimbildungsarbeit erklärt. Die plättchenförmigen β' -Kristalle wurden parallel den Würfelebenen des Wirtsgitters sowie in einer zweiten Orientierung, bei der ebenfalls $[110]$ die Zonenachse ist, ausgeschieden. Nach 48 Std. Glühdauer beginnt die Bildung der β -Phase im Korninneren. Die Keimbildung für diese Phase setzt immer an β' -Kristallen ein.

Das Anlassen bei 300°C führt bei AlMg_{10} schon nach 10 Min. zur Ausscheidung der β -Phase in den Korngrenzen. Nach 20 Min. sind im Korninneren β' -Kristalle sichtbar, an deren Rändern sich teilweise Keime der β -Phase gebildet haben. Im Gefüge einer Probe, die 1 Std. angelassen war, ist nur noch die β -Gleichgewichtsphase vorhanden. Eine Vorexszorientierung dieser Phase zur Matrix ist nicht erkennbar. Bei AlMg_8 liegen die Verhältnisse ähnlich, jedoch sind wegen der geringeren Übersättigung längere Glühzeiten erforderlich. Für die β -Phase wird ein hexagonales Gitter vorgeschlagen.

Elektronenmikroskopische und Mikrosondenuntersuchung der Ausscheidungen bei Aluminium-Magnesium-Silicium-Legierungen

H. Christian, D. Herker und O. Schaaber, Bremen

K. Köstlin beobachtete an einer Al-Legierung mit 0,77 % Mg und 0,51 % Si im Oxydabzug ähnliche Ausscheidungsformen wie sie *Thomas* im Durchstrahlungsverfahren gefunden und als Mg_2Si interpretiert hatte. Diese Ausscheidungen traten bei folgender Behandlung auf: Abschrecken aus der Presse, Warmaushärtung und Koagulation durch Kurzzeitglühung

bei 450 °C. Die Größe der Einschlüsse war etwas mehr als 1 Mikron Kantenlänge; es schien eine Mikrofluoreszenzanalyse möglich. Nachdem die metallographische Technik verbessert worden war, zeigten die Schritte im Lichtmikroskop überraschenderweise zahlreiche größere hellgraue Einschlüsse. Diese enthalten, wie die Mikrofluoreszenzanalyse ergab, neben Aluminium rund 5–7 % (unkorrigierte Werte) Eisen, Mangan und etwas Silicium. Die Eisenverteilung ist im topographischen Bild deutlich zu erkennen. Die elektronenmikroskopisch nachgewiesenen Ausscheidungen von 1 Mikron Kantenlänge waren bisher durch Mikrofluoreszenzanalyse nicht nachzuweisen. Nur in einem Fall reichte die Impulszahl bei Mg und Si aus, um im Röntgenbild die Zuordnung zu einem bestimmten Gefügebestandteil erkennen zu lassen. Beide Elemente können aber durch Punktanalyse bei 100 sec Zählzeit und geringer Abtastgeschwindigkeit gemessen werden.

Kinetik von Ausscheidungsvorgängen in Aluminium-Zink-Legierungen

K.-H. Maierhofer und O. Werner, Berlin

Ausscheidungsvorgänge in Aluminium-Legierungen mit 20 und 40 Gew.-% Zink wurden durch Dämpfungs- und Elastizitätsmodulmessungen untersucht. Der zeitliche Ablauf der Ausscheidung kann durch ein von *Wert* vorgeschlagenes Exponentialgesetz gut beschrieben werden. Der Exponent *n* aus diesem Gesetz und die Aktivierungsenergie konnten zur Charakterisierung der Ausscheidungsvorgänge herangezogen werden. Die Deutung des Exponenten nach einer Theorie von *Zener* war möglich.

Die Ausscheidung bei der Auslagerung der homogenen übersättigten Mischkristalle ist mit einer Änderung der Dämpfung und des Elastizitätsmoduls verbunden. Zunächst setzt eine diskontinuierliche Ausscheidung ein. Für sie konnte aus den Dämpfungsmessungen für beide Legierungen die Aktivierungsenergie der Grenzschichtdiffusion ermittelt werden. Bei der 20-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung im Innern der Körner mit willkürlicher Keimverteilung und ergibt für *n* 3,2. Bei der 40-proz. Legierung beginnt die Ausscheidung an den Korngrenzen (*n* = 1,5). Der diskontinuierliche Ausscheidungsvorgang führt noch nicht zur Gleichgewichtskonzentration. Diese wird erst durch einen anschließend oder bei höheren Temperaturen gleichzeitig ablaufenden kontinuierlichen Ausscheidungsvorgang erreicht. Dieser ist mit einer Änderung des Elastizitätsmoduls verbunden, aus der die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion von Zink in Aluminium zu 23,6 kcal/Mol bestimmt wurde. Entsprechend der unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Ausschei-

dung wurden auch hier unterschiedliche Exponenten, *n* = 1,5 und *n* = 0,5, für die 20- bzw. 40-proz. Legierung ermittelt. Die Ergebnisse konnten durch metallographische, röntgenographische und dilatometrische Untersuchungen bestätigt werden.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse Seltener Erdmetall-Mangan-Legierungen

H. Kirchmayer, Wien

Durch röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen kann die Zusammensetzung von Seltener Erdmetall (Gd, Sm, Y)-Mangan-Legierungen auch dann quantitativ bestimmt werden, wenn die üblichen chemischen Verfahren versagen. Die Proben (0,001–0,02 g) wechselnder Reinheit (verunreinigt mit O₂, N₂, C, Ta, Hg etc.) werden 1. in Form von Preßlingen von etwa 3 mm Ø und 1–2 mm Höhe oder 2. nach dem Auflösen in Säuren untersucht. Gemäß Methode 1 wurden Metallpulver (z. B. Gd, Mn; Korngroße < 40 µ) eingewogen, gemischt und gepreßt (4 t/cm²). Die Intensität der Gd-L₁ sowie der Mn-K_{α1,2}-Linien, bezogen auf die Intensitäten der reinen Gd- und Mn-Proben, wurde als Funktion der Probenzusammensetzung bestimmt. Bei Gd stimmen die Meßergebnisse mit der Theorie überein. Die Mn-K_α-Linie hingegen wird bei kleinen Mn-Konzentrationen durch die Gd-L_{2,3}-Linien zusätzlich angeregt. Das Intensitätsverhältnis Linie: Untergrund beträgt 100:1 bis 500:1 (Impulshöhendiskriminator). Die Streuungen der Meßwerte (± 5 %) sind in Schwankungen bei der Probenherstellung (Korngroße, Preßbedingungen usw.) begründet.

Methode 2 schaltet Meßwertschwankungen sowie Matrixeinflüsse weitgehend aus. 0,001–0,02 g Legierung werden in 0,1 ml HNO₃ gelöst und auf 5–10 ml aufgefüllt. Die Eichkurven von Gd-Mn, Sm-Mn und Y-Mn sind von 1–99 Gew.-% linear. Die Mn-K_{α1,2}-Intensität ist unabhängig vom Begleitelement; eine gegenseitige Beeinflussung der Intensität ist nicht nachweisbar. Die Meßwertschwankungen betragen etwa ± 0,5–1,0 %. Änderungen der Salpetersäuremenge von ± 10 % verursachen einen Fehler von ± 0,05 %. Bei flüssigen Proben liegt das Verhältnis Linie: Untergrund bei 20:1 bis 50:1 (1,0 g Metall/l, Impulshöhendiskriminierung). Die Zusammensetzung zweier Legierungen muß sich um ± 0,7 % des Gehaltes (im Bereich von 5–100 Gew.-%) unterscheiden, damit ein Unterschied durch Lösungsanalyse sicher feststellbar ist. 2·10⁻² Gew.-% Y, 3·10⁻² Gew.-% Mn, 7·10⁻² Gew.-% Gd oder 8·10⁻² Gew.-% Sm können neben den anderen Legierungspartnern mit Sicherheit nachgewiesen werden. Diese Nachweisgrenze ist bei Verwendung fester Proben um eine Größenordnung kleiner.

[VB 730]

RUNDSCHAU

Eine neuartige Isomerie beschreiben B. T. Kilbourn, H. M. Powell und J. A. C. Darbyshire. Die Neutralkomplexe Bis(benzylidiphenylphosphin-)dihalogennickel(II) mit Halogen = Cl, Br, J existieren in zwei kristallinen Formen; in einer sind die Liganden tetraedrisch, in der anderen planar quadratisch um das Zentralatom angeordnet. Die Isomeren unterscheiden sich in Farbe und magnetischen Eigenschaften. Für solche Isomere wird der Name „allogone“ (von *allos* = anders, *gonion* = Winkel) Verbindungen vorgeschlagen. Von der Bromverbindung gibt es eine grüne kristalline Form, die in der Elementarzelle ein quadratisches und zwei tetraedrische Komplexmoleküle enthält. / Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 207 / –Hz. [Rd 697]

Aus der Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten läßt sich nach R. J. Withey und E. Whalley auf den Reaktionsmechanismus schließen. Sie konstruierten ein Gerät, das bis zu 3 kbar die Druckänderung durch den Reaktionsablauf

mit einer Empfindlichkeit von 0,04 bar automatisch registriert. Verfolgt wurde die säurekatalysierte Depolymerisation von Paraldehyd und s-Trioxan; die Meßergebnisse sprechen übereinstimmend mit anderen Methoden für den monomolekularen Zerfall des Acetal-Proton-Adduks als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wenn man plausible Annahmen über die Bindungsverhältnisse im Übergangszustand macht. / Trans. Faraday Soc. 59, 895, 901 (1963) / –Hz. [Rd 673]

Die Struktur der Proton-Addukte von Methylbenzolen untersuchten R. L. Flurry jr. und J. G. Jones. Die Spektren sämtlicher Methylbenzole wurden in flüssigem Fluorwasserstoff gemessen, in dem die Verbindungen protoniert vorliegen. Es erscheint eine langwellige Bande, während die Hauptabsorptionsbande des Aromaten praktisch unverändert bleibt. Die Energie der langwelligeren Bande ist der Photoionisationsenergie der zugrunde liegenden Verbindung direkt propor-