

Die Komplexe setzen sich mit Triphenylphosphin unter CO-Abspaltung zu isolierbaren Mono-triphenylphosphin-Derivaten um. Bemerkenswert ist das Verhalten der 1-Acylmethyl- π -allylkobaltcarbonyl 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 Nickelocen Polymethylen. Ein Mechanismus wird diskutiert, bei dem zunächst das aus Diazomethan entstehende Methylen im Triplett-Zustand mit den beiden ungepaarten Elektronen des Nickelocens 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 Ketenimin-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



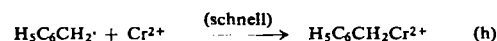
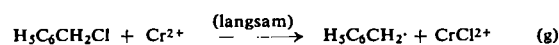
L. Vaska (Pittsburgh, Pa., USA) berichtete über die Aktivierung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Übergangsmetall-Ionen und Komplexe. Der quadratische $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ -Komplex (4) addiert in einer cis-Addition reversibel Wasserstoff, wobei $\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ 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 „gebogene“ 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 Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei etwa 360 m μ , 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 Würfebenen 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 Vorzugsorientierung 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, Warmaushärten und Koagulation durch Kurzzeitglühung