

Untersuchungen am Tetrahydrat des Bromwasserstoffs $\text{H}_9\text{O}_4^+\text{Br}^-$

H. Zimmermann, J. Rudolph und G. Henning, München

Bromwasserstoff bildet bei tiefer Temperatur ein kristallines Tetrahydrat ($\text{Fp} = -56^\circ\text{C}$) [1]. Das IR-Spektrum wurde bei -170°C untersucht und zeigt im Gegensatz zu dem entsprechender Säurelösungen bei Zimmertemperatur [2] eine Feinstruktur. Insbesondere beobachtet man im langwelligen IR Serien scharfer Banden, für die ein Termschema der Schwingungszustände aufgestellt werden konnte. Aus dem Termschema geht hervor, daß die Substanz in der Form $\text{H}_9\text{O}_4^+\text{Br}^-$ vorliegt. Der H_9O_4^+ -Komplex besteht aus einem pyramidalen H_3O^+ -Ion, das durch ungewöhnlich starke Wasserstoffbrückenbindungen mit drei weiteren Wasser-

molekülen verknüpft ist. Damit ist dieser Komplex offenbar ähnlich gebaut wie das H_9O_4^+ -Ion, das nach Wicke, Eigen und Ackermann [3] in wässrigen Säurelösungen vorliegt.

An Hand der IR-Spektren des Tetrahydrats des Bromwasserstoffs kann man wahrscheinlich machen, daß sich das Proton in den diskutierten Wasserstoffbrückenbindungen in einem unsymmetrischen Potential mit Doppelminimum bewegt; bei niedriger Temperatur ist es in der tieferen Potentialmulde festgelegt. Die Protonenbeweglichkeit ist deshalb sehr klein, und die Leitfähigkeit bei -180°C beträgt $\kappa < 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit ist temperaturabhängig und zeigt bei -90°C einen scharfen Knickpunkt. Eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften der Substanz bei -90°C lässt sich ebenfalls im Breitband-Kernresonanzspektrum, jedoch nicht im IR-Spektrum, nachweisen.

[VB 780]

[1] S. U. Pickering, Phil. Mag. V, 35, 111 (1893).

[2] Vgl. Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N. F. 27, 269 (1961).

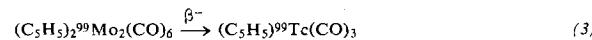
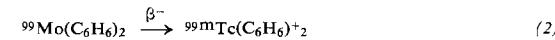
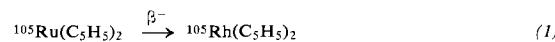
[3] E. Wicke, M. Eigen u. Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N. F. 1, 340 (1954).

Chemische Reaktionen mit (n, γ) -, β^- - und Spaltrückstoßatomen

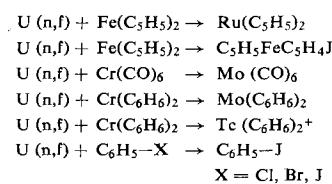
F. Baumgärtner, München

Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 14. Januar 1964

Rückstoßatome von Kernreaktionen haben die Fähigkeit, neue Moleküle zu bilden. Kernreaktionen sind daher ein Weg, um unabhängig von chemisch-präparativen Methoden Moleküle zu synthetisieren. So konnten durch β -Zerfall der Muttersubstanzen die bisher unbekannten Verbindungen Dicyclopentadienyl-rhodium (1), Dibenzol-technetium(I) (2) und Cyclopentadienyl-technetium-tricarbonyl (3) gewonnen werden. Die Substanzen wurden durch Sublimation gereinigt und durch spezifische chemische Reaktionen identifiziert. Bemerkenswert ist, daß es sich bei (2) um ein stabiles Tc-Kation handelt, das inzwischen auch präparativ hergestellt wurde.



Um die Synthesemöglichkeiten mit Rückstoßatomen zu erweitern, d. h. um von zu speziellen Muttersubstanzen unabhängig zu sein, wurden zweiphasige Gemische aus Uranoxyd und einer leicht zugänglichen Fänger-Verbindung angewendet. In der Uran-Phase wurden durch Kernspaltung energiereiche Rückstoßatome erzeugt, die teilweise (z. B. ^{105}Ru , ^{131}J und ^{99}Mo) mit der Fänger-Verbindung reagieren. Folgende radioaktive Moleküle wurden bisher über die Uran-Spaltung hergestellt:



Gemäß der letztgenannten Reaktion lässt sich organisch gebundenes Halogen sehr selektiv durch ^{131}J , ^{133}J substituieren. Der Mechanismus dieser Spaltrückstoß-Synthesen wurde zwischen 500°K und 4°K untersucht. Dabei ergab sich u. a. aus der Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten, daß dem Spaltrückstoß nur der Transport der radioaktiven Atome kommt und reaktive intermediaire Radikale beispielsweise keine Rolle spielen. Die unmittelbare Ursache der Molekülsynthese ist der β -Zerfall des radioaktiven Mutteratoms.

[VB 790]

Transportvorgänge und Gleichgewichte bei der Reduktion von Oxyden

H.-J. Engell, Clausthal-Zellerfeld

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 16. Januar 1964 in Stuttgart

Wird bei der Reduktion von Metalloxyden mit gasförmigen Reduktionsmitteln eine dichte Schicht aus dem Endprodukt der Reduktion gebildet, so können die Transportvorgänge in dieser Schicht die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Bei der Reduktion von Wüstit (FeO) zu Eisen kann sich eine deckende Eisenschicht bilden. Dann ist die Diffusion von Sauerstoff in dieser Schicht geschwindigkeitsbestimmend, wie durch Vergleich der gemessenen Reduktionsgeschwindigkeit mit der auf andere Weise gemessenen Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Eisen bewiesen wurde. Bei der Reduktion von Magnetit (Fe_3O_4) zu Wüstit bilden sich deckende Schichten aus Wüstit. Hier bestimmt jedoch die Phasengrenzreaktion Gas/Oxyd die Reduktionsgeschwindigkeit, da das Eisen vergleichsweise schnell durch die Wüstitsschicht diffundiert. Bei der Reduktion von Oxyd-Mischkristallen wird die Oxydphase entmischt. Diese Zersetzung, deren Ausmaß von den Gleichgewichtsbedingungen abhängt, erfolgt durch Transportvorgänge im Oxyd, deren Ablauf durch Fehlordnungsgleichgewichte bestimmt ist. Die hier beobachtete Form der Metallausscheidung ist eine Folge dieser Fehlordnungsgleichgewichte.

[VB 785]

Über den Verlauf der Osazonbildung und der Amadori-Umlagerung

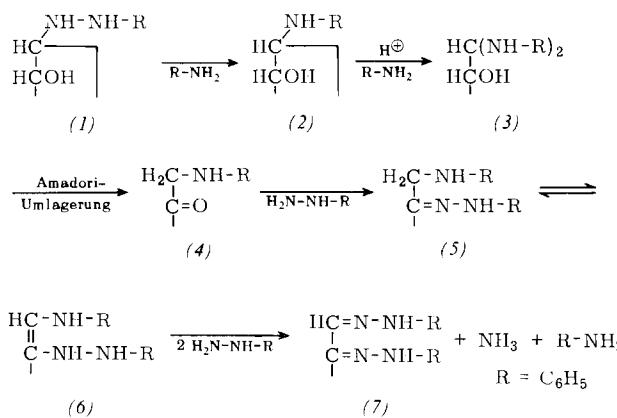
F. Micheel, Münster/Westf.

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 17. Januar 1964 in Würzburg

Die 1884 von E. Fischer gefundene Osazonreaktion wird nicht durch die Amadori-Umlagerung eines Aldosephenylhydrazons eingeleitet, sondern zunächst zerfällt Phenylhydrazin in saurer Lösung unter teilweiser Disproportionierung in Anilin, Ammoniak, Benzol, Stickstoff u. a. Aus dem Phenylhydrazon (1) entsteht mit dem so gebildeten Anilin unter Umminierung ein 1-Phenylamino-Derivat (2), das sich mit weiterem Anilin und H^+ -Ionen sehr leicht in ein 1-Desoxy-1-phenylamino-ketose-Derivat (4) umlagert [1]. Die in Gegenwart von überschüssigem Amin sehr schnell verlaufende Amadori-

[1] F. Micheel u. I. Dijong, Liebigs Ann. Chem. 669, 136 (1963).

Umlagerung zeigt erneut, daß als Zwischenprodukt keine Schiffsche Base, sondern ein 1,1-Bis-N-acetal (3) auftritt [2].



(4) bildet mit Phenylhydrazin schnell das 1-Desoxy-1-phenylamino-ketose-phenylhydrazen (5), das mit überschüssigem Phenylhydrazin schnell zum Osazon (7) reagieren kann. Durch Verwendung von ^{14}C -Phenylhydrazin läßt sich zeigen [3], daß dabei nicht innermolekulare Oxydoreduktion erfolgt, sondern daß (5) oder (6) als stark reduzierendes Endiamin [4] weiteres Phenylhydrazin zu Ammoniak und Anilin hydriert. Das Anilin beschleunigt im Sinne der obigen Gleichung die Osazonbildung. [VB 787]

Adsorptionserscheinungen an der Grenzfläche Gas-Festkörper bei niedrigen Gasdrucken

N. Hansen, Aachen

GDCh-Ortsverband Berlin, am 21. Januar 1964

Für die Isothermen der physikalischen Adsorption von Argon an verschiedenen Adsorbentien wird im Ultra-Hochvakuum nicht die für kleine Bedeckungen vorausgesagte Proportionalität zwischen Druck und Belegungsgrad Θ gefunden. Bis herab zu Belegungsgraden von $\Theta = 10^{-6}$ und bei relativen Gleichgewichtsdrucken $p/p_0 = 10^{-12}$ oder $p = 10^{-10}$ Torr wird eine parabolische Isotherme beobachtet, die auf eine energetische Heterogenität der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die Experimente lassen vermuten, daß bei noch geringeren Belegungen die linearen Isothermen erhalten werden und daß bei sehr kleinen Belegungen auf eine Flächeneinheit dichtbesetzter Oberflächenbezirke mindestens 10^4 Flächeneinheiten sehr wenig besetzter Bezirke entfallen.

Die Chemisorption von Gasen an reinen Metalloberflächen verläuft sehr schnell und ist in einer konventionellen gasvolumetrischen Apparatur nicht messbar. Mit Hilfe einer „offenen Apparatur“ (kontinuierlicher Gaseinlaß) konnte die Adsorptionsgeschwindigkeit über viele Zehnerpotenzen verfolgt werden. Sie beträgt z. B. für Kohlenmonoxid an aufgedampften Zirkoniumfilmen bei niedrigen Belegungen ungefähr die Hälfte der maximal möglichen Auftreffgeschwindigkeit, die aus der Gaskinetik berechnet werden kann. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Metallpulvern mit relativ reinen Oberflächen (realisierbar bei einigen Übergangsmetallen durch eine Wärmebehandlung im Vakuum) wird deshalb durch die Knudsen-Molekularströmung bestimmt. Wenn in diesen Metallpulvern eine geeignete Porenstruktur erzeugt wird, lassen sich kompakte Anordnungen herstellen, die eine große Gasaufnahmekapazität bei sehr großen Adsorptionsgeschwindigkeiten aufweisen und als Sorptionspumpen oder Getter zu verwenden sind. [VB 791]

[2] F. Micheel u. I. Dijong, Liebigs Ann. Chem. 658, 120 (1962).

[3] F. Micheel u. I. Dijong, unveröffentlicht.

[4] F. Micheel, G. Bode u. R. Siebert, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1862 (1937).

Streu- und Absorptionskoeffizienten bei der diffusen Reflexion an pulverförmigen Stoffen [1]

G. Kortüm, Tübingen

Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 21. Januar 1964

Die Ermittlung „typischer Farbkurven“ pulverförmiger Stoffe mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion, $F(R_{\infty}) = (1-R_{\infty})^2/2R_{\infty} = K/S$, setzt voraus, daß der Streukoeffizient S von der Wellenlänge unabhängig ist, so daß der Absorptionskoeffizient K dem wahren Absorptionskoeffizienten des absorbierenden Stoffes proportional wird.

Legt man der Vielfachstreuung bei Pulvern die Miesche Theorie [2] der Einfachstreuung gewissermaßen als Leitfaden zugrunde, so sollte man erwarten, daß bei Teilchendurchmessern d , die sehr klein sind gegenüber der Wellenlänge λ , der Streukoeffizient $S \sim \lambda^{-4}$ wird und bei Teilchendurchmessern, die groß sind gegenüber der Wellenlänge, S von λ unabhängig wird. Aus der Reflexion und Durchlässigkeit sehr dünner Pulverschichten sowie aus R_{∞} werden die Streukoeffizienten von Standards (Aerosil, MgO , NaCl , CaF_2 , Krack-Katalysatoren, Glaspulvern usw.) für die genannten Grenzfälle gemessen. Für Aerosile verschiedener Korngröße, für die $d \ll \lambda$ ist, variierte der Streukoeffizient von $S \sim \lambda^{-2.6}$ bis $S \sim \lambda^{-3.6}$; der Exponent 4 der Rayleighschen Einzelstreuung wurde also nicht erreicht, während für $d \gg \lambda$ S im Sichtbaren und nahen UV tatsächlich von der Wellenlänge unabhängig ist. Daraus folgt für die Anwendung der Kubelka-Munk-Theorie zur Ermittlung typischer Farbkurven von Pulvern, daß man keine Korngrößen unter etwa $2-5 \mu$ verwenden sollte, wenn man die Spektren adsorbierter Stoffe untersuchen will; andernfalls muß man die Streukoeffizienten des Adsorbens vorher bestimmen.

Als Beispiel wurde das Absorptionsspektrum des Graphits an Aerosil unter Berücksichtigung der gemessenen Streukoeffizienten von 700 bis $250 \text{ m}\mu$ angegeben. Es wurde gezeigt, daß sich die Streukoeffizienten des Adsorbens durch Beimengung von 0,1 % Graphit nicht ändern, so daß man auf diese Weise auch bei sehr feinkörnigen Adsorbentien das wahre Spektrum des adsorbierten Stoffes erhalten kann [*]. [VB 789]

Energetik der Muskelkontraktion

W. F. H. M. Mommaerts, Los Angeles, Calif. (USA)

Biochemisches Kolloquium, Universität Heidelberg, am 23. Januar 1964

Die Untersuchung der Energieverhältnisse bei der Muskelkontraktion und ihrer biochemischen Grundlagen setzt voraus, daß man die Muskeltätigkeit auf jeder beliebigen Kontraktionsstufe durch rasches Einfrieren unterbrechen und die chemische Zusammensetzung des Präparates mit der eines ruhenden Kontrollmuskels vergleichen kann. Technisch ist das durch methodische Entwicklungen in unserem Laboratorium während der letzten zehn Jahre möglich geworden, so daß die Grenze heute durch statistische Unterschiede in der Zusammensetzung eines Muskelpaares gegeben ist. So gelang es zu zeigen – zumindest am Sartoriusmuskel des Frosches –, daß bei einer tetanischen Kontraktion von 400 msec Dauer 0,4 Mol Kreatin und Phosphat gebildet werden, und die gleiche Zahl gilt für den Aktivierungsstoffwechsel pro Kontraktion in einer Serie kurzer tetanischer Kontraktionen, wenn man auf die Arbeitsleistung Null extrapoliert. Wird Arbeit geleistet, so wird mehr Kreatinphosphat abgebaut.

[1] Vgl. G. Kortüm, W. Braun u. G. Herzog, Angew. Chem. 75, 653 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 333 (1963).

[2] G. Mie, Ann. Physik 25, 377 (1908).

[*] Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Naturforschung, Abt. a.