

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 ($F_p = -56^\circ\text{C}$) [1]. Das IR-Spektrum wurde bei -170°C untersucht und zeigt im Gegensatz zu dem entsprechenden 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).

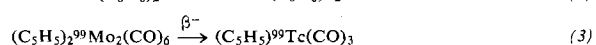
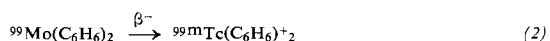
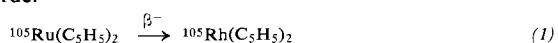
[3] E. Wicke, M. Eigen u. Th. Ackermann, Z. physik. Chem. N. F. 1, 340 (1954).

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

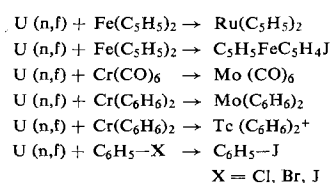
F. Baumgärtner, München

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(1) (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 energie-reiche Rückstoßatome erzeugt, die teilweise (z. B. ^{105}Ru , ^{131}I 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}I , ^{133}I 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 zukommt und reaktive intermediäre 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 Eischicht 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 Wüstitschicht 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 Umaminierung 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).