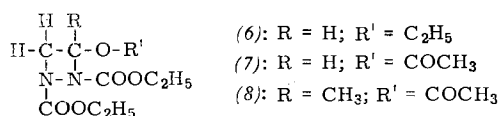


sich die Konstanten der thermischen Reaktion der trans-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) und der cis-Form von (1) mit (2) ($k_{20^\circ\text{C}} = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$) erheblich unterscheiden, läßt sich die Wirkung des Lichtes durch die Bildung der cis-Form [66] von (1) erklären, die sich thermisch mit (2) schneller umsetzt als die trans-Form. Die Bildung von (3) wird durch ^{60}Co - γ -Bestrahlung nicht gefördert. Äthylvinyläther reagiert mit (1) entgegen früheren Angaben [67] zu (6); mit Vinylacetat entsteht (7) ($F_p = 60-62^\circ\text{C}$); bei der Umsetzung des Aceton-enolacetats mit (1) konkurriert die substituierende Addition in der indirekten Allylstellung unter Doppelbindungsverschiebung mit der Bildung von (8).



Durch Lösungsmittel sensibilisierte organische Synthesen mit ionisierender Strahlung

C. H. Krauch (Vortr.), S. Farid, D. Hess, J. Kuhls und W. Metzner, Mülheim/Ruhr

^{60}Co - γ - oder Elektronen-Bestrahlungen ca. 10-proz. Lösungen ungesättigter Substrate in z. B. Benzol, Toluol p-, m-, o-, Xylol und CS_2 (Reihenfolge abnehmender Sensibilisatorwirkung) führen mit Energieausbeuten bis $G = 4$ zu folgenden Reaktionen:

1. C_4 -Cycloadditionen. (a) Homo-Dimerisationen von: Inden, Dimethylmaleinsäureanhydrid, N-Methylmaleinimid, Thionaphthendioxyd, Cumaron, 1,2-Dihydronaphthalin und Acenaphthylen.
- (b) Co-Dimerisationen zwischen: cyclischen 1,3-Dienen + Dimethylmaleinsäureanhydrid, Cycloheptatrien + Maleinsäureanhydrid, Aromaten + Maleinsäureanhydrid, Inden + Chlorinden sowie Inden + Thionaphthendioxyd.
2. C_6 -Cycloadditionen von 1,3-Dienen an Dienophile. Hierbei bilden sich unter Bedingungen, unter denen die thermischen Dien-Synthesen noch nicht stattfinden, bevorzugt die exo-isomeren Diels-Alder-Addukte. So reagieren mit Dimethylmaleinsäureanhydrid z. B. Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und α -Phellandren sowie Cycloheptatrien mit Maleinsäureanhydrid. Konkurrierend laufen strahlenchemische C_4 -Cycloadditionen ab.
3. Cycloadditionen von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen an Äthylene. C_3O -Cycloaddition z. B. von Phenanthrenchinon an Furocumarine wie Xanthotoxin.
4. Umwandlung aromatischer Nitro- in Nitroso-Verbindungen. Z. B. Isomerisierung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesäure (die Isomerisierung bleibt im erstarrten System bei -5°C aus).

[66] G. O. Schenck, Arbeitsgemeinschaft. Forsch. Land Nordrhein-Westfalen Heft 120, 27 (1963), hier S. 39; R. Kopp, Dissertation, Universität Göttingen 1962.

[67] Th. Noble, Dissertation, Universität Köln 1947; B. Olsen, Dissertation, Universität Köln 1951.

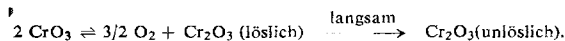
stem bei -5°C aus). Die in flüssiger Lösung sehr hohe Energieausbeute beruht auf einer diffusionskontrollierten Zwischenreaktion, die auch die vom Lösungsmittel absorbierte Strahlenenergie ausnützt.

Die photo- und radiationschemischen Befunde sowie die Beziehungen zwischen der Radiolyse der Lösungsmittel und den Substrat-Konzentrationen weisen auf kurzlebige Lösungsmittel-Substrat-Addukte hin.

Untersuchungen über Chromoxyd-Katalysatoren bei der Polyäthylen-Synthese

H. L. Krauss, München

Die Analyse der chrom-dotierten Aluminiumsilicat-Katalysatoren für die Polyäthylen-Synthese (Phillips-Verfahren) beweist das Vorliegen verschiedener Chrom-Spezies; stets sind vorhanden: unlösliches Cr_2O_3 , eine lösliche Cr(III) -Verbindung und lösliches Cr(VI) . Das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile ist abhängig von der Chrom-Gesamtkonzentration sowie von Dauer, Temperatur und Sauerstoffdruck bei der Aktivierung, entsprechend



Bei der Aktivierung mit Luft oder Sauerstoff beträgt die Brutto-Oxydationszahl des löslichen Teils stets $5,6 \pm 0,2$. Elektronenspinresonanz- und optische Untersuchungen zeigten, daß die unlösliche Cr(III) -Verbindung dem $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ähnlich ist; weiterhin tritt eine dem löslichen Cr(III) -Anteil zugehörige ESR-Absorption auf. Für das Vorliegen von Cr(IV) oder Cr(V) wurden keine Anzeichen gefunden. — Die unlöslichen Bestandteile des Katalysators sowie die lösliche Cr(III) -Verbindung sind nicht polymerisations-wirksam. Dagegen konnte in erster Näherung eine Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators von dessen Cr(VI) -Gehalt festgestellt werden:

$$(\text{Äthylen-Umsatz})_t =$$

$$a_t \cdot (\text{gesamte Katalysator-Menge}) \cdot (\text{prozentualer Cr(VI)-Gehalt})^b$$

(a_t = zeitabhängige Konstante; $b \approx 0,35$).

Zur Pt-Pt-Wechselwirkung planarer Pt(II)-Komplexe

K. Krogmann (Vortr.) und H. D. Hausen, Stuttgart

Planare Pt(II) -Komplexe lagern eher positive als negative Liganden in der z-Achse ober- und unterhalb der Komplexebene an. Bei der planaren Koordination stabilisiert das Ligandenfeld die d_{z^2} -Elektronen zusätzlich. Deshalb stapeln sich die ebenen Komplexe oft parallel übereinander (kolumnare Packung). Die Näherung der Komplexe geht dabei bis an die durch die Ligandenabstoßung gegebene Grenze, wie die Chelat-Komplexe, vor allem aber die Cyano- und Oxalato-Komplexe zeigen. Die Cyan- und Oxalat-Liganden sind klein genug, um eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung zu demonstrieren: Den Komplexen $[\text{Pt(CN)}_4]^{2-}$ und $[\text{Pt(C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ kann man durch vorsichtige Oxydation bis zu 0,4 Elektronen pro Pt entziehen, wobei dann durch starke Wechselwirkung eine sehr dichte kolumnare Packung entsteht. In den kupferglänzenden Kristallen ist der Pt-Pt-Abstand auf etwa $2,8 \text{ \AA}$, ähnlich dem im metallischen Platin ($2,78 \text{ \AA}$), gesunken. Kristallographisch sind alle Pt-Atome gleichwertig, haben also eine etwas größere Oxydationszahl als +2.

Trifluorphosphin-Komplexe von Übergangsmetallen

Th. Kruck, München [68]

Aus Dibenzolchrom(0) und -molybdän(0) und PF_3 bei einem Druck von 300 bis 500 atm konnten die den Hexacarbonylen der Chromgruppe weitgehend analogen Hexakis(trifluorphosphin)-metall(0)-Komplexe, $\text{M(PF}_3)_6$, erhalten werden.

[68] Unter Mitarbeit von W. Lang.

Hochdruckreaktionen von PF_3 mit den Tricarbonylen $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{L}_3 = 3 \text{NH}_3$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L}_3 = \text{Mesitylen}$) liefern die kristallinen, äußerst flüchtigen Tris-(trifluorosphorin)-metall(0)-tricarbonyle, $\text{M}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$, mit cis-Stellung der drei PF_3 -Liganden im oktaedrischen Komplex.

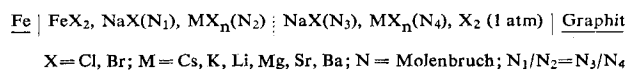
Trifluorosphorin ist ein Ligand mit schwachen Donator-, jedoch gut ausgeprägten Akzeptoreigenschaften (Vergleich der C–O-Valenzfrequenzen von Molybdäntricarbonylen) und in seinem komplexchemischen Verhalten dem Kohlenoxyd ähnlich. Es scheint daher für die Stabilisierung extrem niedriger Oxydationsstufen von Übergangsmetallen besonders geeignet.

So entsteht bei der Einwirkung von 500–800 atm PF_3 (aus Zinkfluorid und Phosphortrichlorid dargestellt und nur durch Umkondensieren gereinigt) auf Dikobaltoctacarbonyl mit ca. 90 % Ausbeute das fast farblose, diamagnetische Hydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$, $K_p = 0,5^\circ\text{C}/715 \text{ Torr}$. Die Verbindung bildet sich leicht, ist thermisch wesentlich stabiler als Kobaltcarbonylwasserstoff und beständig gegen Oxydationsmittel (Luftsauerstoff, MnO_2). Mit Kaliumamalgam bildet sie unter H_2 -Entwicklung das an trockener Luft stabile, ätherlösliche Salz $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$. Tris-(trifluorosphorin)-carbonylkobaltat(-I) kann mit großvolumigen Kationen gefällt werden und ist der erste Komplex mit anionisch gebundenem Trifluorosphorin [69]. Das Kaliumsalz löst sich in Wasser, die Lösung reagiert neutral, und mit Mineralsäuren entsteht wieder das flüchtige Hydrid. Beim Übergang von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ zu $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^-$ findet eine langwellige Verschiebung sowohl der C–O- als auch der P–F-Valenzfrequenzen statt.

Einfluß von Lösungsmittel-Kationen auf die thermodynamische Aktivität von FeCl_2 oder FeBr_2 in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogenuiden

H. Kühnl, Gießen

Zur Ermittlung der thermodynamischen Aktivität von Eisen(II)-halogeniden in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogenuiden (Chloride, Bromide) wurde die EMK galvanischer Ketten des Typs



gemessen. Aus den EMK-Werten wurden mit Hilfe des Nernstschen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten zwischen 815 und 920°C für FeX_2 -Konzentrationen von 0,1 bis 10 Mol-% berechnet.

In Chlorid- wie in Bromidschmelzen nimmt der Aktivitätskoeffizient γ des FeX_2 zu, wenn steigende Mengen von Kationen mit kleinerem Ionenradius oder höherer Ladung zugesetzt werden; z. B. von 0,004 in KBr -Schmelze auf 1,34 in einer $\text{NaBr}/\text{MgBr}_2$ -Schmelze (Molverhältnis 1:1).

Definiert man das Kationenpotential I_K der Trägerschmelze

$$\text{durch } I_K = \sum_i N_i Z_i / r_i \quad (N_i = \text{Molenbruch des Alkali- oder Erdalkalihalogenuids}; Z_i = \text{Ladung}; r_i = \text{Ionenradius}) \text{ und trägt}$$

I_K gegen $\log \gamma \text{ FeX}_2$ oder die überschüssige freie Lösungsenthalpie $\Delta \bar{G}^*$ auf, so liegen für konstante Eisen-Konzentration die Meßpunkte für alle Kationen-Mischungen auf einer stetigen Kurve. $\Delta \bar{G}^*$ beträgt z. B. beim Durchlaufen der Kationenpotentiale 0,82 bis 2,12 für eine Eisen-Konzentration von 0,1 Mol-% in Chloridschmelzen $-15,0$ bis $-0,59 \text{ kcal/Mol}$. In Bromidschmelzen sind die Lösungsenthalpien durchwegs um 3,2 bis 0,4 kcal/Mol positiver und liegen für die genannten Kationenpotentiale zwischen $-11,8$ und $+0,62 \text{ kcal/Mol}$. Mit den Kationenpotentialen lassen sich die Aktivitäten für beliebige andere Halogenid-Mischungen interpolieren.

[69] Erscheint demnächst ausführlich in Chem. Ber.

Das System Ammoniumbromid/Ammoniak

W. Lindenberg (Vortr.) und W. Ilgner, Hamburg

Die erneute Untersuchung des Systems $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ zwischen ca. -78 und $+14^\circ\text{C}$ bei NH_3 -Dampfdrücken bis ca. 760 Torr ergab, daß von den in der Literatur erwähnten Verbindungen $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 1,5 \text{ NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ nur letztere als kristalline Phase auftritt. Außer dem Monoammin wurden die Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3 \text{ NH}_3$ und das bisher nicht bekannte $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 4 \text{ NH}_3$ beobachtet, das inkongruent bei $-58,6^\circ\text{C}$ schmilzt. Die Dampfdrucke der $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ -Phasen lassen sich näherungsweise gut durch die Augustische Gleichung $\log p = A - B/T$ beschreiben. Die Konstanten haben für Monoammin, Triammin und Tetrammin sowie für gesättigte Lösungen $\text{NH}_4\text{Br} \cdot x_L \text{ NH}_3$ mit Triammin ($x_L = 5,6$ bis $7,55$) und Tetrammin als Bodenkörper ($x_L = 7,55$ bis $13,2$) die Werte: $A = 9,338; 10,044; 9,641; 7,522$ bzw. $7,796$ und $B = 1853,4; 1991,6; 1606,8; 1149,4$ bzw. $1210,9$.

Die aus eigenen Meßwerten ermittelte Zustandsfläche konnte bis zu einem NH_3 -Druck von 1500 Torr durch Daten von Roozeboom [70] zum Teil direkt, zum Teil durch Werte ergänzt werden, die graphisch an Hand seiner Messungen ermittelt wurden. Es ließ sich abschätzen, daß im System $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ neben dem von Roozeboom bei $+6,5^\circ\text{C}/72,5 \text{ Mol.-% NH}_3$ gefundenen ein weiterer eutektischer Punkt bei $-80^\circ\text{C}/93 \text{ Mol.-% NH}_3$ liegt.

Zur Reaktion von Hydrazin und alkylsubstituierten Hydrazinen mit Pyrimidinen

F. Lingens (Vortr.) und Helga Schneider-Bernlöhner, Tübingen

[Vgl. Angew. Chem. 76, 378 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 379 (1964).]

^{206}Hg als Verzweigungsglied in der Uran-Radium-Zerfallsreihe

H.-J. Born, F. Lux (Vortr.) und G. Wolf, München

Nurmia, Kauranen et al. [71, 72] haben erstmals über eine Alpha-Verzweigung beim Zerfall des ^{210}Pb (RaD) auf Grund alpha-spektrometrischer Messungen berichtet. Als Verzweungsverhältnis wird $1,7 \cdot 10^{-8}$ und als Halbwertszeit des Zerfallsgliedes ^{206}Hg 7,5 min angegeben. Vom Verzweigungsglied ^{206}Hg wurden allerdings nur sehr geringe, zur eingehenden Charakterisierung nicht ausreichende Aktivitäten isoliert. Zur Bestätigung der beschriebenen Ergebnisse und zur weitergehenden Charakterisierung des ^{206}Hg wurden Versuche zur Gewinnung stärkerer Präparate dieses Nuklids durchgeführt.

Eine brauchbare Trennmethode mußte bei einem Zeitbedarf von höchstens 5 min einen Dekontaminationsfaktor von mindestens 10^8 für ^{210}Pb und ^{210}Bi (RaE), von 10^6 für ^{210}Po (RaF) und von 10^4 für ^{206}Tl (RaE'') bringen. In Untersuchungen mit Leitisotopen wie ^{212}Pb , ^{207}Bi , ^{210}Po , ^{204}Tl und ^{203}Hg wurde ein kombiniertes Fällungsverfahren für die Abtrennung des ^{206}Hg ausgearbeitet. Trennungsgang: Filtration des schwach salpetersauren RaD-Präparates über HgO zur Abtrennung der Hauptmengen von RaE und RaF. Zusatz von Hg-Träger und 40 min Wartezeit für den Wiederanstieg der ^{206}Hg -Aktivität; Zusatz von Barium und Acetatspuffer, gemeinsame Fällung des RaD mit dem Ba als Chromat; in analoger Weise zwei weitere Bariumchromat-Fällungen; Zusatz von Bi-Träger, HCl und KCN (zur Maskierung des Hg), Fällung von BiPO_4 ; Zusatz von Bi-Rückhalte-

[70] H. W. B. Roozeboom, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 4, 361 (1885).

[71] M. Nurmia, P. Kauranen, M. Karras, A. Siivola, A. Isola, G. Graeffe u. A. Lyyjynen, Nature (London) 190, 427 (1961).

[72] P. Kauranen, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A VI. Nr. 96 (1962).