

Verbindung zugeschriebene aromatische Struktur (3) gründet sich wiederum hauptsächlich auf das NMR-Spektrum (siehe Abbildung), in welchem die Signale der Ring- und Brückenprotonen gegenüber dem Spektrum von (2) die erwartete starke Verschiebung nach niedrigem (0,4–1,7 τ) bzw. hohem Feld (10,3 und 11,8 τ , $J_{AB} = 10$ Hz) zeigen. Die Verbindungen

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[2] Zur Synthese aromatischer Carbanionen mit 10 π -Elektronen siehe T. J. Katz et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964) und frühere Mitteilungen; E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

(2) und (3) müssen das gleiche Kohlenstoffgerüst enthalten, denn beide ergeben bei der katalytischen Hydrierung denselben gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$, den wir als Bicyclo-[5.4.1]dodecan ansprechen.

Die NMR- und UV-Spektren von (3) weisen Ähnlichkeit mit den Spektren des Benzotropylium-Ions [5] auf.

Eingegangen am 29. Januar 1965 [Z 914]

[3] H. J. Dauben, jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 (1957).

[4] Analog erhielten wir $[C_{12}H_{11}]^+ClO_4^-$; $F_p = 194^\circ C$ (Zers.).

[5] H. H. Rennhard, E. Heilbronner u. A. Eschenmoser, Chem. and Ind. 1955, 415; G. Naville, H. Strauss u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 43, 1221 (1960).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über Koordinations-Chemie

in Tihany (Ungarn)

Das von der Ungarischen Chemischen Gesellschaft vom 14. bis 17. September 1964 veranstaltete Symposium führte etwa 120 Wissenschaftler des In- und Auslandes nach Tihany.

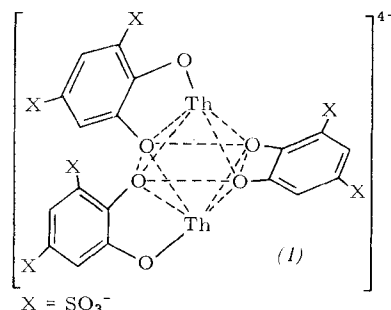
R. S. Nyholm (London, England) berichtete über Komplexe wie $(C_6H_5)_3PAu-V(CO)_6$, $(TA)Cu-Co(CO)_4$ ($TA = H_3CAs[O-C_6H_4As(CH_3)_2]_2$) und $[(TA)Ag]_2Fe(CO)_4$ mit oktaedrisch koordiniertem Fe. Die CO-Frequenzen dieser und ähnlicher Carbonyl-Verbindungen verschieben sich zu kleineren Wellenzahlen, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Metallen abnimmt.

In seinem Referat über „Annahmen und Tatsachen über Polyionen“ zeigte L. G. Sillén (Stockholm, Schweden), daß die Polyionen in wäßriger Lösung meist anders zusammengesetzt sind als die aus diesen Lösungen abgeschiedenen festen Produkte. Aus den in Lösung (meist durch EMK-Messungen) ermittelten experimentellen Werten läßt sich eine „beste“ Beschreibung des Zustandes der Polyionen in Lösung erreichen. Definiert man U als Maß für die Unstimmigkeit zwischen berechneten und experimentellen Werten, so ist mit der Beziehung $U(BE) = U[DA-EQ(BE)]$ unter Verwendung eines Rechenprogrammes die beste Näherung für den Realzustand zu finden. (BE ist ein Satz von Gleichungen EQ für die beste Erklärung, DA ein Satz von Daten). Für die Komplexe im System Be^{2+}/OH^- wurden Bildungskonstanten β_{pm} für die Gleichgewichte $p Be^{2+} + m H_2O \rightleftharpoons Be_p(OH)_m$ ($2 p-m$) + mH^+ experimentell zu $\log \beta_{33} = -8,66$ und $\log \beta_{21} = -3,22$ gefunden. Darüber hinaus sind geringe Mengen $Be(OH)_2$ zu berücksichtigen, während sich für ein $Be_4(OH)_4^{4+}$ keine Anhaltspunkte ergaben. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse für ein Minimum von U führte zu folgenden Bildungskonstanten: $10^4 \beta_{12} = 6,73 \pm 0,07$, $10^9 \beta_{33} = 2,068 \pm 0,013$, $10^{10} \beta_{21} = 1,5 \pm 0,6$. Für 2,2-, 4,4- und 1,1-Komplexe ergaben sich negative Bildungskonstanten.

Auf die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Elektronenkonfiguration von Komplexen ging C. J. Jørgensen (Cologny, Schweiz) ein. Die Wellenzahl der Elektronenübergangsbande ist in erster Näherung der Elektronegativitäts-Differenz zwischen Zentralatom und am stärksten reduzierenden Liganden proportional. Diese Bande ist bei zweischaligen Komplexen (z. B. $\{[Cr(OH_2)_6]SO_4\}^+$) gegenüber einschaligen (z. B. $[Cr(OH_2)_4SO_4]^+$) zu höheren Wellenzahlen verschoben und kann so zur Unterscheidung von Komplex-typen herangezogen werden. Ursache ist ein Ladungstrennungseffekt, der mit der interelektronischen Abstoßung, die durch die Dichtematrix zweiter Ordnung gegeben ist, zusammenhängt. Am Beispiel der anisotropen Cu(II)- und

U(VI)-Komplexe sowie an Ionenpaaren und zweischaligen Komplexen mit den Ionen Sm^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} und Np^{4+} konnte in einigen Fällen zwischen normalem Anionenkomplex, anisotropem und zweischaligem Komplex spektroskopisch unterschieden und die Beteiligung von 5f-Orbitalen bei der Komplexbildung wahrscheinlich gemacht werden. Dies bestätigte auch B. Jezowska-Trzebiatowska (Warschau, Polen) für Komplexe des U^{4+} und U^{6+} . Für U^{4+} wurde eine spektroskopische Reihe $ROH < Tributylphosphat < Cl^- < RCN < H_2O < Tetrahydrofuran$, für UO_2^{2+} im nicht-wässrigen System $F^- < Cl^- < NO_3^- < Acetat < SO_4^{2-} < Acetylacetonat$ gefunden. Die Reihen für U^{4+} gelten für den Elektronenübergang $3 P_2-3 P_1$, wobei auf die Größe $\theta_{3p} = \Delta v/(J+1)$ mit $\Delta v = \nu_{3p2} - \nu_{3p1}$ und $J+1 = 2$ Bezug genommen wird. Bei den UO_2 -Kationen-Komplexen diene ν_1' der Elektronenspektren oder die Lage der ν_1'' - und ν_3'' -Schwingungen im IR-Gebiet als Maß.

Mit der Komplexbildung sowie Gleichgewichten und Austauschreaktionen in Lösung befaßten sich zahlreiche weitere Vorträge. So wird nach P. Szaryas (Debrecen, Ungarn) in weinsäure- oder äpfelsäure-haltigen Wolframatlösungen beim Ansäuern die Bildung von Hexa- und Dodecawolframat stark unterdrückt. Ursache ist die Bildung von 1:1-Komplexen. Nur bei $pH < 3,2$ setzt die Dodecawolframatbildung ein. Aus dem Tarrato- und Malatokomplex wird leicht ein Proton abgespalten.

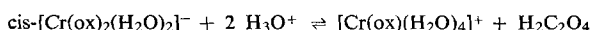


Die Bildung von zwei- und mehrkernigen Komplexen des Fe^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , VO^{3+} und UO_2^{2+} durch Verolung (Bindung über Hydroxydgruppen) läßt sich durch Zugabe von Chelatbildnern blockieren, wie A. E. Martell (Chicago, Ill., USA) ausführte. Untersucht wurde das Brenzcatechin-3,5-disulfonat. Mit UO_2^{2+} sind mehrere Komplexe darstellbar; mit Th^{4+} entsteht ein 2:3-Komplex, dem wahrscheinlich Struktur (1) zukommt. Unspezifisch ist hingegen die Bildung

des zweikernigen Uranylcitratkomplexes, der nur in verdünnter Lösung vorliegt. Das Nd^{3+} -Ion bildet mit D-Glucoaminsäure (= G) nach A. Gergely (Debrecen, Ungarn) vier Komplexe, die miteinander im Gleichgewicht stehen: $\text{Nd}(\text{H}_3\text{G})^{2+}$, $\text{Nd}(\text{H}_3\text{G})\text{OH}^+$, $\text{Nd}_2(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})_4^+$ und $\text{Nd}_2(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})_3^{2+}$. Ihre Gleichgewichtskonstanten betragen $K'_1 = 1,54 \cdot 10^{-7}$ für $\text{Nd}^{3+} + \text{H}_4\text{G} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{H}_3\text{G})^{2+} + \text{H}^+$, $K_2 = 3,86 \cdot 10^{-5}$ für $\text{Nd}^{3+} + \text{H}_3\text{G}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nd}(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})^+ + \text{H}^+$, $K_3 = 5,92 \cdot 10^{-8}$ für $2 \text{Nd}(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Nd}_2(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})_3^{2+} + \text{H}_4\text{G}$. K_4 für das Gleichgewicht $\text{Nd}_2(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})_3^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nd}_2(\text{H}_3\text{G})(\text{OH})_4^+ + 2 \text{H}^+$ wurde nicht ermittelt.

V. Gutmann (Wien, Österreich) berichtete, daß Triäthylammoniumazid in nichtwässrigen Lösungsmitteln, z. B. Acetonitril, ein besserer Azid-Ionen donor als die Alkali-azide ist. In diesem Lösungsmittel reagiert Triäthylammoniumazid mit Co^{2+} zu CoN_3^+ , $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Co}(\text{N}_3)_3$, während mit Cu^{2+} die Azidverbindungen CuN_3^+ , $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^-$ entstehen. Mit Ni^{2+} reagiert es nicht; V^{3+} liefert $\text{V}(\text{N}_3)_3$.

Die Gleichgewichtseinstellung bei der Reaktion



verfolgte H. L. Schläfer (Frankfurt/Main) spektrophotometrisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wurde als



nach einer vorgelagerten schnellen Protonierung von $\text{cis}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ erkannt (ox = Oxalat, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Die Rotationsdispersion diente S. Kirschner (Detroit, Mich., USA) zur Unterscheidung zwischen zweizähligem, einzähligem und nichtkoordiniertem Tartrat in den Komplexen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{D-tart.})]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{D-tart.})]^{++}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{D-tart.})_3$. Die letzte Verbindung zeigt im Sichtbaren keinen Cotton-Effekt. Ebenfalls durch Rotationsdispersionsspektroskopie wurde die Existenz von Komplexen, welche die Thiosulfato- und Salicylato-Gruppe in der zweiten Schale enthalten, in den Systemen $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}/\text{Salicylat}$ von R. Larsson (Lund, Schweden) nachgewiesen (en = Äthylendiamin). Die Komplexbildungskonstanten wurden im Verhältnis zur Konzentration von $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ angegeben. Mit Thiosulfat bilden sich die vier Komplexe MA_n ($n = 1, 2, 3, 4$, $\text{M} = [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $\text{A} = \text{Anion}$), deren Zusammensetzung nur in dieser Weise definiert ist. Die Konstanten sind angegeben zu $\beta_1 = 150 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2}$, $\beta_3 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-3}$ und $\beta_4 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$. Entsprechend gilt für Salicylatokomplexe $\beta_1 = 22 \text{ M}^{-1}$, $\beta_2 = 46 \text{ M}^{-2}$ und $\beta_3 = 3 \text{ M}^{-3}$.

Die größere Stabilität gemischter Komplexe MA_nB_m im Vergleich zu den Verbindungen MA_{n+m} und MB_{n+m} läßt sich nach Y. Marcus (Rehovot, Israel) durch ein Modell erklären, das im wesentlichen Polarisierungseffekte durch Ionen-Ionen-, Ionen-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Die für gemischte Quecksilberhalogenide berechneten Bildungsenthalpien stimmen gut mit den gefundenen überein.

Da F_3CCO_2^- und $(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OH})^{2+}$ mit $^{18}\text{OH}_2$ keinen O-Austausch zeigen, kann man nach H. Taube (Stanford, Calif., USA) aus der Anreicherung von ^{18}O in den Hydrolyseprodukten von $(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{OCOFCF}_3)^{2+}$ erkennen, ob Wasser an der Co-O- oder der C-O-Bindung angreift. Bei hoher OH-Konzentration und tiefer Temperatur wird nur die C-O-Bindung gespalten, während im schwach alkalischen Bereich die Co-O-Spaltung überwiegt. Es wird eine $^{18}\text{OH}^-$ -Anlagerung an den Komplex und die Konkurrenz zwischen Protonen- und Co-Übertragung im Zwischenkomplex diskutiert.

Die Austauschreaktion von U^{4+} mit UO_2^{2+} wird in $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$ -Lösung der Ionenstärke = 2,0 M in der Reihe Malonsäure < Maleinsäure < Äpfelsäure < Weinsäure beschleunigt. Nach C. H. Brubaker (East Lansing, Mich., USA) gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$R = F + k_2 C + k_3 C[\text{UO}_2^{2+}]; \quad k_2 = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_3 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

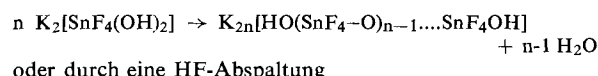
mit

$$C = [\text{U}^{4+}][\text{H}_2\text{Tart}]/[\text{H}^+]^2 \text{ und } F = [\text{U}^{4+}]^2[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{H}^+]^4.$$

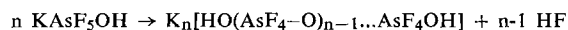
Möglicherweise bildet sich U(V) als Zwischenstufe.

Der langsame Ti-Austausch im System $\text{Ti}^+/ \text{Ti}^{3+}/ \text{Cl}^-$ bei kleiner Cl^- -Konzentration ist nach G. N. Nord-Waind (Kopenhagen, Dänemark) auf die geringere Austauschgeschwindigkeit des komplex vorliegenden Ti^{3+} zurückzuführen. Hingegen läßt sich der mit zunehmender Cl^- -Konzentration schnellere Austausch durch eine Erhöhung der Austauschgeschwindigkeiten beider Oxydationsstufen des Ti erklären.

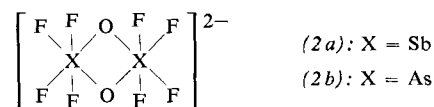
Kondensierte Fluoro-oxokomplexe durch thermische Kondensation erhielt L. Kolditz (Berlin) aus monomeren Fluoro-oxokomplexen. Dabei kann die Kondensation durch eine Wasserabspaltung ausgelöst werden



oder durch eine HF-Abspaltung



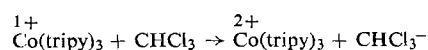
Die zweikernigen Komplexe $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{F}_5\text{Sb-O-SbF}_5]$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}_2\text{O}_2\text{F}_8]$ (2a) und $\text{K}_2[\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8]$ (2b) sollen über O-Brücken verknüpfte Oktaeder enthalten.



Über die Pyrolyseprodukte von gemischten Alk- und Aroxyden des Al und Ti berichtete F. Majdik (Veszprem, Ungarn). Unter Abspaltung von Olefin und Alkohol entstehen verolte Produkte, die teilweise noch freie OH-Gruppen enthalten. Wenn Verbindungen vom Typ $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$ thermisch zersetzt werden, verbleibt die Phenoxygruppe im Polymerprodukt. Über analoge Untersuchungen an $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ berichtete Gy. Pfeiffer (Veszprem, Ungarn). Über ein $\text{V}_4\text{O}_7(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2$ entsteht letztlich V_2O_5 unter CH_3OH - und H_2O -Abspaltung.

IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen von L. H. Jones (Los Alamos, Calif., USA) an Goldkomplexen vom Typ $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]$ lehren, daß die Kraftkonstante für die Au-C-Bindung in der Reihe $\text{X} = \text{CN}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ von 3,16 bis 2,92 mdyn/Å abnimmt. Ihre Größe legt eine starke σ -, jedoch eine schwache π -Wechselwirkung in der Au-C-Bindung nahe.

Mit der katalytischen Hydrierung befaßten sich J. P. Halpern (Chicago, Ill., USA), V. A. Tulupov (Moskau, UdSSR), J. C. Bailar, jr. (Chicago, Ill., USA) und L. Simandi (Budapest, Ungarn). Als katalytisch wirksam erwiesen sich Metalle, Metall-Ionen und Koordinationsverbindungen der d⁵-d¹⁰-Elemente. Der Wasserstoff scheint heterogen (durch RuCl_3^+ , Cu^{2+}), homogen (durch $\text{Co}(\text{CN})_3^{2-}$, Ag^+) und durch Addition (bei $\text{IrCl}(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$) aktiviert zu werden. Bei der Hydrierung von Olefinen bildet sich zunächst meist der Metall-Olefin-Komplex, der dann wahrscheinlich unter vorheriger Bildung eines Olefinhydrido-Komplexes hydriert wird. Wie Bailar zeigte, läßt sich mit Pt-Sn-Verbindungen z. B. Sojabohnenöl selektiv hydrieren. Bei Dienen ändert sich oberhalb 30°C die Konfiguration in Anwesenheit der genannten Katalysatorsysteme. Halogenalkane, besonders CCl_4 und CHCl_3 , lassen sich durch NaBH_4 in Gegenwart von $[\text{Co}(\text{tripy})_3]^+$ katalytisch reduzieren, da, wie D. Konrad (Prag, Tschechoslowakei) zeigte, zunächst die Reduktion



stattfindet und CHCl_3 rasch weiter reagiert. Die $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindung wird durch NaBH_4 zur $\text{Co}(\text{I})$ -Verbindung reduziert [tripy = Tripyridyl = 2,6-Di-(2-pyridyl)-pyridin].

Hydroformylierung und Hydrierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator werden nach *K. Marko* (Veszprem, Ungarn) durch Thiophen und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ nicht, aber durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ und CS_2 gestört. Es bildet sich CoS , das in Gegenwart der Organoschwefelverbindung zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ bzw. $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}(\text{SR})$ reagiert und dadurch die Reaktionen blockiert.

W. Langenbeck (Rostock) fand bei der katalytischen Wirkung dreizähliger Cu^{2+} -, Co^{2+} - und Zn^{2+} -Chelate und bei Chelaten dieser Ionen mit Schiffchen Basen eine Struktur-spezifität z. B. für die oxydative Aktivität des Imidazol/Parahämatin- und des Benzoyl-dihydronicotinamid/9-Phe-

nylflavin-Systems. Stereochemische Spezifität mit dem Parahämatin des L-Histidins und mit ihren Cu-Komplexen wurde mit D- und L-Dopa als Substrat gefunden, wobei L-Dopa bis 43 % rascher als D-Dopa oxydiert wurde (Dopa = Dihydroxyphenylalanin).

Der hydrolytische Abbau kondensierter Phosphate und des $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ions wird nach *E. Thilo* (Berlin) durch Metallionen katalysiert. Die katalytische Wirksamkeit geht etwa der Stabilität der Metallionen-EDTA-Komplexe proportional. Die Konzentrationsabhängigkeit der Effekte deutet beim $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ion auf eine der Hydrolyse der S-O-S-Bindung vorgelagerte Komplexbildung (Chelatisierung) hin. [VB 882]

Theorie und Technik der Fällungskristallisation

Vom 10. bis 12. November 1964 veranstaltete in Leipzig der Fachverband Mineralogie der Geologischen Gesellschaft in der DDR ein Symposium über „Theorie und Technik der Fällungskristallisation“.

Aus den Vorträgen:

Von *R. F. Strickland-Constable* (London, England) werden vier Methoden der Keimvermehrung in übersättigten Lösungen und unterkühlten Schmelzen angegeben: 1. Beim Zufügen eines Kristalls zu einer übersättigten Lösung oder Schmelze werden die arteigenen kleinen Teilchen, die am Kristall haften, zu neuen Keimen. Dies kann man verhindern, wenn man den Kristall zuerst in eine etwas untersättigte Lösung gibt. Die kleinen Teilchen an seiner Oberfläche lösen sich rasch, während der fast unversehrte größere Kristall in einer übersättigten Lösung dann allein weiterwächst. 2. Durch Abbrechen und Zerbrechen von Kristallnadeln entstehen weitere Keime. 3. Die Bruchstücke oft nur schlecht zusammenhaltender Polykristalle liefern neue Keime. Die Fälle 2 und 3 treten häufig bei der Massenkristallisation auf. Je nach Kristallart, Übersättigung und Fremdstoffen in der Lösung bilden sich keine idealen, ebenflächigen Kristalle, sondern Kristallnadeln und Polykristalle. 4. Bilden sich die Kristalle ideal aus, so ist eine Keimvermehrung nur durch das Zertrümmern der bereits vorhandenen Kristalle bei Zusammenstößen untereinander sowie mit Rührer und Wandung möglich.

Diese Arten der Keimvermehrung sind bei Kristallisation in der metastabilen Zone (mäßig übersättigte Lösung) die dort einzig möglichen.

Grundsätzlich sind diese Arten der Keimvermehrung von der Keimbildungshäufigkeit, die erst bei höheren Übersättigungen stark ansteigt, zu unterscheiden.

$$I = C \cdot e^{-A_K/kT} = C^{-U} \cdot \sigma^3/T^3 (\ln \alpha)^2 [\text{Kristallkeime/cm}^3 \cdot \text{sec}] \quad (1)$$

I	= Keimbildungshäufigkeit	σ	= Oberflächenspannung
C	= Häufigkeitsfaktor	α	= Übersättigung = effektive Konz./Sättigungskonz.
A_K	= Keimbildungsarbeit		
k	= Boltzmann-Konstante		
T	= Temperatur [°K]	U	= Konstante

J. Myl (Pardubice, ČSR) trug über die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten vor. Innerhalb der metastabilen Zone – dem Bereich zwischen Sättigungs- und Übersättigungskurve im Löslichkeits-Temperatur-Diagramm – bilden sich Kristallkeime noch nicht spontan. Die Breite der metastabilen Zone wässriger Lösungen nimmt mit deren Reinheit und Viskosität zu und wächst mit Dauer und Grad der Überhitzung sowie mit der Sättigungsgeschwindigkeit. Unter Sättigungsgeschwindigkeit versteht man die Zunahme der Sättigung in der Zeiteinheit; sie kann der Abkühlungsgeschwindigkeit proportional sein. Es ist beim längeren und stärkeren Erhitzen

ein vollständiger Abbau der Aggregate des Wassers und beim schnellen Abkühlen deren langsamere Rekombination anzunehmen.

Nach *U. Steinicke* (Berlin) läßt sich Aluminiumhydroxyd nach dem Rinnen-Verfahren herstellen. Die Lösungen von Aluminiumsalz und Ammoniak werden in einer Düse gemischt und direkt in das Innenrohr (Durchmesser einige cm) der Rinne (doppelwandiges Glasrohr) eingespritzt. Grundkonzeption dieses kontinuierlichen Verfahrens ist die wandfreie Mischung der Ausgangslösungen mit anschließender Alterung der Niederschläge in einem Rinnensystem. Durch die Strömungsgeschwindigkeit (Neigung der Rinne), den pH-Wert und den Temperaturverlauf wird die Alterung gesteuert. Das getrocknete und geglättete Endprodukt zeichnet sich durch hohe katalytische Aktivität und ein ausgeprägtes Maximum in der Korngrößen-Verteilungskurve aus (Teilchengröße etwa von 10 bis 100 μ einstellbar).

M. J. Kosłowski (Tiraspol, UdSSR) prüfte den Einfluß von Funkenentladungen auf die Keimbildung in wässrigen Elektrolytlösungen. Die Keimbildungshäufigkeit an der Oberfläche einer übersättigten Lösung ist dem Quadrat der Feldstärke und der Übersättigung direkt proportional. Der Funke springt zwischen der Elektrode und der Lösungsoberfläche über. Die Keimbildung hängt sehr stark davon ab, mit welchem Pol der Stromquelle die Lösung verbunden ist. Beim Beispiel des KCl löste die Funkenentladung am positiven Pol sehr starke und am negativen Pol sehr geringe Kristallisation aus. Als Untersuchungssubstanzen wurden Alkali- und Erdalkalihalogenide, -sulfate, -nitrate, -phosphate und -carbonate verwendet. Mit steigender Viskosität und Reinheit der Lösung nimmt die Keimbildungshäufigkeit ab.

Nach *H. J. Meyer* (Bonn) entsteht Vaterit vorzugsweise bei schneller Fällung aus wässrigen Lösungen besonders in Gegenwart von Elektrolyten. Das Mengenverhältnis der CaCO_3 -Modifikationen (Calcit, Aragonit, Vaterit) hängt bei der Fällungstemperatur 50 °C in Gegenwart 1:1-wertiger Elektrolyte von deren Konzentration und Art ab (z. B. NaCl, NH_4NO_3). Lösungsgenossen und hohe Übersättigungen begünstigen die Somatoïden-Bildung [*].

Wie *R. Boistelle* und *R. Kern* (Nancy, Frankreich) zeigten, kann das Zusammenbacken von Natriumchlorid-Kristallen durch Einspritzen z. B. von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung in das Kristallpulver verhindert werden. Die $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung hinterläßt beim Eindunsten auf glatten Natriumchloridflächen kleine Spitzen. Diese verhindern wahrscheinlich das glatte Aufeinanderpassen der Kristallflächen und dadurch das Zusammenbacken des Kristallgutes. Aus einer mehr als 23-proz. übersättigten Lösung kristallisiert Natriumchlorid nicht in Würfeln, sondern in Oktaedern. Lösungsgenossen (Cd^{2+} , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) er-

[*] Als Somatoïde bezeichnet man krummflächige kleine Kriställchen, die je nach Fällungsbedingungen spindel-, kugel-, linsen-, garben-, hantel- oder schneeförmig sind.