

niedrigen diese kritische Konzentration und können weitere Tracht- und Habitusänderungen bewirken (z. B. treten Rhombendodekaeder und Dendriten auf).

Durch eine bestimmte Kristalltracht kann die Flotierbarkeit eines Minerals verbessert oder gar erst bedingt werden. *M. Hille* (Berlin) stellte NaCl- und KCl-Kristallchen bestimmter Tracht und Größe für Flotationsuntersuchungen her. Würfel des NaCl und KCl sowie Oktaeder des NaCl mit einer Größe um 50 bis 60 μm entstehen durch Fällen mit Methanol/Äthanol-Aceton-Gemischen aus bei 20 °C gesättigten wässrigen Lösungen der Salze. Die zugefügten organischen Lösungsmittel müssen mit der Lösung mischbar sein. Zur Fällung von NaCl-Oktaedern muß Formamid (20 %) zugegen sein. KCl-Oktaeder kristallisieren aus einer bei 50 °C gesättigten, harnstoffhaltigen (50 %), bis auf 30 °C unterkühlten wässrigen KCl-Lösung.

Ch. Jentsch (Berlin) führte Adsorptionsmessungen an Alkali-halogenid-Kristallen unterschiedlicher Tracht durch. Die etwa 5 bis 10 μ großen Kristalle werden durch Fällen mit Methanol/Äthanol/Aceton-Gemischen gewonnen. Mit dem Mischungsverhältnis variiert die Kristallgröße. Bei der Fällung der KCl-Oktaeder enthielt die Lösung PbCl_2 und bei der der NaCl-Rhombendodekaeder Glykokoll. In den Beispielen wurde keine Adsorption der trachtändernden Lösungsgenossen, sondern eine vielschichtige Wasseradsorption festgestellt.

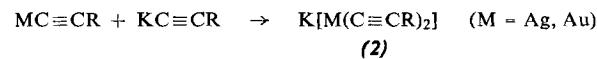
M. Kahlweit (Göttingen) befaßte sich mit Wachstumsuntersuchungen. Durch einen Temperatursprung in einer gesättigten Lösung wird in ca. 10⁻⁵ sec eine Über- oder Untersättigung eingestellt. Wachstum und Auflösung des sich in dieser Lösung befindenden Kristalls werden dabei durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Bei geringen Übersättigungen wird auf ein durch Oberflächenreaktionen (z. B. Enthydratisierung) bedingtes und bei höheren Übersättigungen (über 1 %) auf ein diffusionsbedingtes Wachstum geschlossen.

H. Neels und *S. Aslajan* (Leipzig) untersuchten die Bildung von Sphärolithen des Natriumhydrogencarbonats aus wässriger Lösung durch Zugabe von Methanol. Die Größe der Sphärolithen nimmt dabei mit steigender Übersättigung (70 bis 100 %) von 8 auf 4 μ ab. Die Kristallnadeln der Sphärolithen zeigen stufenförmiges Wachstum. *H. Neels* und *A. Felbinger* (Leipzig) fanden bei der Carbonisierung ammoniakalischer Natriumchloridlösung eine exponentielle Abhängigkeit der Keimbildungshäufigkeit des Natriumhydrogencarbonats von der Übersättigung. Aus Keimbildungshäufigkeiten [siehe Gl. (1)] bestimmte *Todes* (UdSSR) die Grenzflächenspannung von CaSO_4 in wässriger Lösung zu 12 erg/cm² und *A. E. Nielsen* (Kopenhagen, Dänemark) die von BaSO_4 zu 130 ± 10 erg/cm². *R. Piwonka*, *H. Ortmann* und *H. Hartmann* (Lübenwalde) fällten Cadmiumsulfid in Gegenwart von Halogenid-Ionen in der hexagonalen stabilen Modifikation, während Sulfat-Ionen zur metastabilen kubischen führten.

St. Zagrodski und *Z. Niedzielski* (Lodz, Polen) fanden bei der Beschallung übersättigter Saccharoselösungen eine Zunahme der Keimbildung, die bei der Schallfrequenz 7,2 kHz maximal ist.

[VB 881]

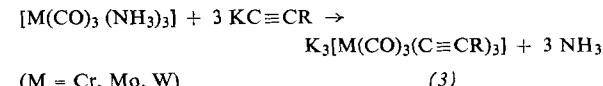
in Äther/Tetrahydrofuran führt zu den kristallinen Bis-phenyl-acetylenen (1), die als Nichtelektrolyte in flüssigem Ammoniak leichtlöslich sind. Auch unsymmetrische Phenylacetylene des Typs $\text{H}_5\text{C}_6-\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Hg}$) wurden erhalten. Komplexe Dialkylmetallate (2) von Silber und Gold sind in flüssigem NH_3 nach



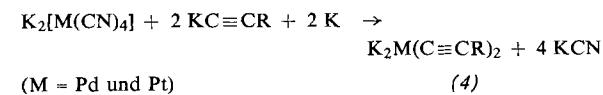
leicht zugänglich. Diese diamagnetischen, lichtempfindlichen Anionenkomplexe sind in flüssigem Ammoniak starke Elektrolyte. Durch analoge Reaktionen von Ag_2C_2 oder Au_2C_2 konnten die mehrkernigen Acetylene $[\text{KC}\equiv\text{CAg}]_\infty$ bzw. $\text{K}_2[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Au}-\text{C}\equiv\text{CH}]$ erhalten werden.

In $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ lassen sich in flüssigem Ammoniak die Liganden ganz oder teilweise durch Acetylidionen substituieren. Dabei entstehen die diamagnetischen, vermutlich ebenen Komplexe *cis*- $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$.

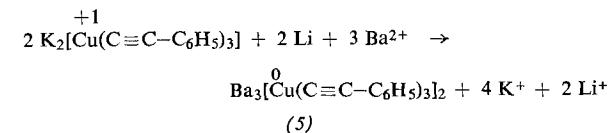
Bindungstheoretische Überlegungen lassen eine Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen von Zentralatomen durch Acetylidionen erwarten. Dies konnte durch die Darstellung komplexer Acetylene von $\text{Cr}(0)$, $\text{Mo}(0)$, $\text{W}(0)$, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pt}(0)$ und $\text{Cu}(0)$ bestätigt werden. So führten die Reaktionen



in flüssigem Ammoniak zu den komplexen Tricarbonyltrialkylmetallaten(0) (3). Mit Kalium als Reduktionsmittel wurden nach



diamagnetische, pyrophore, vermutlich mehrkernige Acetylide (4) von Pd(0) und Pt(0) aus flüssigem Ammoniak erhalten. Schließlich entsteht gemäß



ein orange-brauner, kristalliner, pyrophorer Phenylacetylidkomplex (5) des formal nullwertigen Kupfers. Der Diamagnetismus der Verbindung sowie die Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande im IR-Spektrum legen eine zweikernige Struktur mit Cu-Cu-Bindung nahe.

IR-spektroskopische Untersuchungen an den komplexen Acetylenen der Cr-, Ni-, Cu- und Zn-Gruppe machen einen gewissen Doppelbindungscharakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung wahrscheinlich, der mit steigender Elektronegativität des Zentralatoms abnimmt. In den gemischten Alkynylkomplexen des Pd und der Cr-Gruppe können die CO- und CN-Liganden wesentlich stärkere $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen zum Metall bilden als die Acetylidionen.

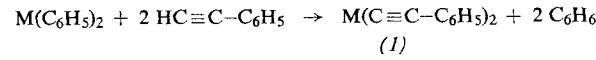
[VB 884]

Komplexe Acetylide von Übergangsmetallen

R. Nast, Hamburg

GDCh-Ortsverband Unterfranken,
am 6. November 1964 in Würzburg

Cadmium und Quecksilber bilden in flüssigem Ammoniak diamagnetische Anionenkomplexe des Typs $\text{Ba}[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$. Die protolytische Zersetzung der Bis-phenyle von Zink und Cadmium durch Phenylacetylen gemäß



($\text{M} = \text{Zn, Cd}$)

Assoziationsverhalten stellungsisomerer hydroxygruppenhaltiger Alkan-Derivate

G. Geiseler, Leipzig

GDCh-Ortsverband Aachen, am 6. November 1964 und
GDCh-Ortsverband Münster, am 9. November 1964

Das Assoziationsverhalten der sich vom n-Heptan und n-Octan ableitenden stellungsisomeren Alkohole, Oxime, Hydroperoxyde und Carbonsäuren wurde in Tetrachlormethan infrarotspektroskopisch und thermodynamisch un-

tersucht. — Bei den Alkoholen nimmt der Assoziationsgrad von Verbindungen mit endständiger OH-Gruppe zu Verbindungen mit der OH-Gruppe in der Molekelmitte ab. Die Assoziationswärmen der verschiedenen Assoziate (maximale Zähligkeit 8 bis 10 [*]) deuten darauf hin, daß außer kettenförmigen und dreidimensionalen Gebilden auch cyclische Strukturen vorhanden sind (zumindest bei den Tri- und Tetrameren). — Entgegengesetzt verhalten sich die sehr viel stärker assoziierenden Oxime: Der Assoziationsgrad wird um so größer, je weiter die NOH-Gruppe in die Mitte der Molekel rückt, jedoch ist der Stellungseinfluß schwächer ausgeprägt als bei den Alkoholen. Dieses Verhalten hängt offensichtlich mit dem bifunktionellen Assoziationscharakter der Oxim-Gruppe zusammen. Es werden nur Zweier- und Dreierassoziate gebildet, die sehr wahrscheinlich Ringstrukturen haben. — Die Hydroperoxyde nehmen eine Art Zwischenstellung ein. Das primäre Hydroperoxyd ist wie primäre Alkohole stärker assoziiert als die sekundären Isomeren; diese aber benehmen sich untereinander wie die entsprechenden Oxime, d. h. der Assoziationsgrad ist um so größer, je weiter sich die OOH-Gruppe in der Mitte der Molekel befindet. Auch die Hydroperoxyde bilden nur Dimere und Trimere, was darauf schließen läßt, daß sie ebenfalls bifunktionell assoziieren und hierbei wahrscheinlich auch cyclische Strukturen bilden. — Die isomeren Carbonsäuren lassen innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede erkennen, sie sind am stabilsten und bilden nur Zweierassoziate.

Die bisherigen Befunde sprechen dafür, daß die bifunktionell assoziierenden Moleküle bevorzugt Assoziate aus wenigen Molekülen bilden, hauptsächlich Dimere und Trimere, wobei die ersten um so stärker dominieren, je stabiler die H-Brückenbindungen sind, während sich die monofunktionell assoziierenden Moleküle vornehmlich zu höherzähligen Ketten und dreidimensionalen Netzwerken zusammenlagern. Die thermodynamischen Überschußgrößen der stellungsisomeren Alkohole und Oxime lassen erkennen, daß die Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette einen deutlichen Einfluß auf den Nahordnungszustand ausübt. — Polare und ungesättigte Lösungsmittel drängen die Assoziation nicht nur zurück, sondern setzen auch die maximale Zähligkeit herab und verändern die relative Zusammensetzung der Assoziate.

[VB 885]

Die Bedeutung der Kanaleinschlußverbindungen für die Polymerisationsforschung

H. Clasen, Frankfurt/M.

GDCh-Ortsverband Harz, am 13. November 1964
in Clausthal

Dimethylbutadien bildet mit Thioharnstoff eine Kanaleinschlußverbindung; die Dimethylbutadien-Moleküle sind in den röhrenförmigen Gitterzwischenräumen in 1.4-Stellung aufeinandergeschoben. Obwohl Dimethylbutadien ohne Katalysator außerhalb dieser Kanäle nicht polymerisiert, bildet sich hier selbsttätig ein unverzweigtes, hochschmelzendes, röntgenkristallines Polymeres. Diese „Kanalpolymerisation“ wird durch Röntgenbestrahlung beschleunigt.

Nachdem dies und die Kanaleinschlußverbindung von Butadien in Harnstoff bekannt wurde [1], sind zahlreiche Monomere auf ihre Eignung zur Kanalpolymerisation durch energie-

[*] Die Zähligkeit bedeutet hier die Zahl der Monomeren in einem Assoziat.

[1] H. Clasen, Angew. Chem. 68, 493 (1956); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 982 (1956).

reiche β - und γ -Strahlung untersucht worden [2]. Cyclooctatetraen ist eine nicht homo-, jedoch mit Dichlorbutadien copolymerisierende Gastsubstanz. — Sterisch regelmäßige, durch Bestrahlung erzeugte Polymere lassen sich bisher nur über Kanaleinschlußverbindungen gewinnen. Nach einer Rekristallisation stimmen Struktur und Schmelzpunkte mit denen sterisch regelmäßiger Ziegler-Natta-Polymerer überein. Die Ausbeute nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu. Ob sich die Abnahme des mittleren Molekulargewichts mit der Bestrahlungsdauer und mit zunehmenden Verunreinigungen durch einen monoradikalischen Reaktionsmechanismus quantitativ erklären läßt, ist noch nicht sichergestellt [3]. Einheitliche Polymere wären in idealen Einkristallen reinster Monomerer bei biradikalischem Mechanismus zu erwarten.

Perhydrotriphenylen als Wirtsubstanz bildet nicht nur mit kleineren Molekülen, sondern auch mit unverzweigten Makromolekülen recht stabile, sogar schmelzbare Kanaleinschlußverbindungen [4]. Dadurch werden auch im makromolekularen Bereich die Abtrennung verzweigter Moleküle sowie die seitliche Abschirmung der Makromoleküle zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen möglich. Pfpolymerisationen im Kanal wurden noch nicht beobachtet. Vom wirtschaftlichen Standpunkt sind radioaktive, regenerierbare Wirtsubstanzen interessant.

[VB 875]

Zur Valenztautomerie ungesättigter Ringsysteme

R. Huisgen (Vortr.), F. Mietzsch, G. Boche
und H. Seidl, München

GDCh-Ortsverband Mainz, am 26. November 1964

Die gleiche kinetische Methode, die 0,01 % Bicyclo[4.2.0]-octa-2.4.7-trien im Valenztautomerie-Gleichgewicht mit Cyclooctatetraen nachzuweisen gestattete [5], bewährte sich auch in der Cyclooctatrien-Reihe. Die kinetische Untersuchung der Diels-Alder-Additionen des reinen Cycloocta-1.3.5-triens und des Bicyclo[4.2.0]octadiens liefert alle Parameter des Freien-Energie-Diagramms; die Freie Enthalpie der Tautomerisierung beträgt 1,5 kcal, die Aktivierungsenergie für die Umwandlung in den Bicyclus 27,1 kcal.

Bei substituierten Cycloocta-1.3.5-trielen hängt die Gleichgewichtskonzentration des bicyclischen Tautomeren bei 20 °C ganz ungewöhnlich stark von den Substituenten ab: 7,8-Epoxy-cycloocta-1.3.5-trien (0,007 %), Cycloocta-2.4.6-trien-1-on (5 %), Cyclooctatrien (9 %), 7,8-Dibrom-cycloocta-1.3.5-trien (100 %).

Die Kinetik der Diels-Alder-Reaktionen beweist auch eine mobile Valenztautomerie des trans-1,2-Diphenyl-benzocyclobutens mit trans.trans- α - α' -Diphenyl-o-chinodimethan (trans-trans-5,6-Dibenzyliden-cyclohexadien) (Aktivierungsschwelle: 20,6 kcal). Das cis-1,2-Diphenyl-benzocyclobuten erleidet die Ringöffnung bei 50 °C 70-mal langsamer und liefert das trans.cis- α - α' -Diphenyl-o-chinodimethan.

[VB 891]

[2] J. F. Brown u. D. M. White, Angew. Chem. 70, 416 (1958); J. Amer. chem. Soc. 82, 5671 (1960); T. F. Yen, J. Polymer Sci. 38, 272 (1959); D. M. White, J. Amer. chem. Soc. 82, 5678 (1960); Angew. Chem. 73, 175 (1961); I. Sakurada u. K. Nambu, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] 80, 307 (1959); Chem. Abstr. 55, 4340 (1961); G. B. Barlow u. A. C. Clamp, J. chem. Soc. (London) 1961, 393; O. L. Glavati u. L. S. Polak, Petroleum Chemistry 2, 201 (1963).

[3] A. Ya. Temkin, Petroleum Chemistry 2, 210 (1963).

[4] M. Farina, G. Allegra u. G. Natta, J. Amer. chem. Soc. 86, 516 (1964).

[5] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).