

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-Kriställchen 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 Alkalihalogenid-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 PbCl₂ 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 CaSO₄ in wässriger Lösung zu 12 erg/cm² und *A. E. Nielsen* (Kopenhagen, Dänemark) die von BaSO₄ 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.

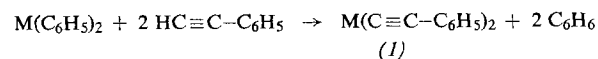
[VB 881]

Komplexe Acetylide von Übergangsmetallen

R. Nast, Hamburg

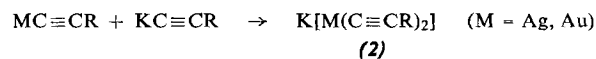
GDCh-Ortsverband Unterfranken,
am 6. November 1964 in Würzburg

Cadmium und Quecksilber bilden in flüssigem Ammoniak diamagnetische Anionenkomplexe des Typs Ba[M(C≡CR)₄]. Die protolytische Zersetzung der Bis-phenyle von Zink und Cadmium durch Phenylacetylen gemäß



(M = Zn, Cd)

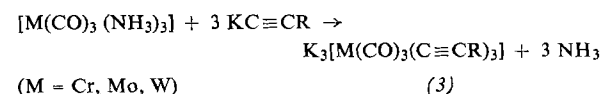
in Äther/Tetrahydrofuran führt zu den kristallinen Bis-phenylacetylenen (1), die als Nichtelektrolyte in flüssigem Ammoniak leichtlöslich sind. Auch unsymmetrische Phenylacetylide des Typs H₅C₆-M-C≡C-C₆H₅ (M = Zn, Hg) wurden erhalten. Komplexe Dialkynylmetallate (2) von Silber und Gold sind in flüssigem NH₃ nach



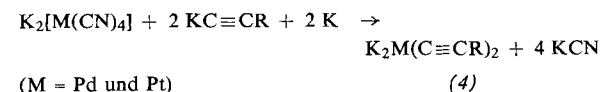
leicht zugänglich. Diese diamagnetischen, lichtempfindlichen Anionenkomplexe sind in flüssigem Ammoniak starke Elektrolyte. Durch analoge Reaktionen von Ag₂C₂ oder Au₂C₂ konnten die mehrkernigen Acetylide [KC≡CAg]_∞ bzw. K₂[HC≡C-Au-C≡C-Au-C≡CH] erhalten werden.

In K₂[Pd(CN)₄] und K₂[Pt(SCN)₄] lassen sich in flüssigem Ammoniak die Liganden ganz oder teilweise durch Acetyliden substituiert. Dabei entstehen die diamagnetischen, vermutlich ebenen Komplexe cis-Ba[Pd(CN)₂(C≡CR)₂] bzw. K₂[Pt(C≡CR)₄].

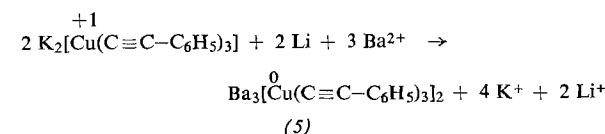
Bindungstheoretische Überlegungen lassen eine Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen von Zentralatomen durch Acetyliden erwarten. Dies konnte durch die Darstellung komplexer Acetylide von Cr(0), Mo(0), W(0), Pd(0), Pt(0) und Cu(0) bestätigt werden. So führten die Reaktionen



in flüssigem Ammoniak zu den komplexen Tricarbonyltrialkynylmetallaten(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 C≡C-Bande im IR-Spektrum legen eine zweikernige Struktur mit Cu-Cu-Bindung nahe.

IR-spektroskopische Untersuchungen an den komplexen Acetyliden 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_π-p_π-Bindungen zum Metall bilden als die Acetyliden. [VB 884]

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-