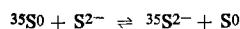


also. Als Erklärung werden zwei möglicherweise gleichzeitig wirkende Mechanismen diskutiert: 1) Während der Sublimation sind die Konzentrationen an NH_3 und HCl so klein und die Kontaktzeiten so kurz, daß die Vorstufen nicht abreakieren. 2) Die Vorstufen sind im Gitter weniger reaktionsfähig oder stabiler als bisher angenommen wurde (P. E. Yankwich, USA). Während die Kernreaktion $^{35}\text{Cl}(\text{n},\text{p})^{35}\text{S}$ in unbehandelten Alkalihalogeniden nach dem Auflösen 100% $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ergibt, entstehen bei Verwendung vakuumsublimierter Materials oder von Einkristallen ca. 50% der Aktivität im Kristall in einer Form, die beim Auflösen in sulfid- oder sulfithaltiger schwacher Lauge als $^{35}\text{S}^{2-}$ abgefangen werden kann. Die Vorstufe dürfte als atomarer neutraler Schwefel S^0 , vielleicht auch als S^- oder S^+ vorliegen. Ihr Verhalten wird auch von der Struktur der Umgebung beeinflußt sein. Aus zerriebenem CsCl ließ sich ^{35}S mit Schwefelkohlenstoff extrahieren. Die Lebensdauer des fraglichen Fragments in der Lösung muß mindestens 10^{-6} sec betragen, da wegen der geringen Sulfidkonzentration im Mittel erst nach 10^6 Kollisionen die Möglichkeit der Austauschreaktion



besteht. Die Zahlenwerte schwanken von Versuch zu Versuch selbst bei Verwendung nur verschiedener Teile des gleichen Einkristalls in weiten Grenzen, sie lassen sich ferner durch Dotierung mit Ca^{2+} oder Cd^{2+} , γ -Bestrahlung (vor oder nach der Aktivierung), Erwärmen, optisches Ausbleichen oder Zerreiben erheblich beeinflussen. Im reinen Lösungsmittel wird S^0 durch Wasser vorwiegend zu Sulfat oxydiert (J. E. Willard, USA; A. G. Maddock, England).

Die als Ausheilung bezeichnete Veränderung des Anteils der verschiedenen Rückstoßfragmente, verursacht durch Erwärmen oder Bestrahlung, nahm einen wesentlichen Teil der Erörterungen ein. Als Mechanismus wurde diskutiert, daß wandernde Elektronen Energie auf das Rückstoßatom übertragen und die Ausheilung aktivieren oder aber die Umgebung des Rückstoßatoms in Richtung auf eine geringere Aktivierungsenergie der Ausheilung verändern. Diese Elektronen treten außerdem in Wechselwirkung mit Defekten der Kristallmatrix, wodurch sich das komplizierte Ausheilverhalten erklärt. Sowohl Defekte als auch Elektronen können durch zusätzliche γ -Bestrahlung erzeugt werden. Die spezielle Struktur der Umgebung des Rückstoßatoms wird in dieser Theorie nicht mehr wie meist bisher als kontrollierender Faktor der Ausheilung angesehen (K. E. Collins, USA). Die Bedeutung von Kristalldefekten wird deutlich an dem verschiedenen Ausheilverhalten von Kobaltacetylacetat-Aluminium-acetylacetat-Mischkristallen, die nach zwei Methoden hergestellt worden sind (J. I. Vargas, Brasilien). Für neutronenaktiviertes Kaliumchromat wurde Parallelität zwischen Thermolumineszenz, elektrischer Leitfähigkeit und isochroner thermischer Ausheilung festgestellt. Alle diese Eigenschaften oder Vorgänge haben Maxima bei jeweils 160, 250 und 340 °C. Sodann wurde gefunden, daß die Ausbeutefraktion [2] nicht als $^{51}\text{Cr}^{3+}$ entsteht, wie bisher angenommen, sondern überwiegend als Cr^{2+} (T. Andersen, Dänemark). Damit kann die alte Libbysche Theorie, die das Rückstoßverhalten von Komplexlatalonaten durch einen sukzessiven Ligandenverlust erklärt (CrO_3 , CrO_2^+ , CrO_4^{2-} , Cr^{6+}) als endgültig widerlegt gelten (G. Harbottle, USA). In Kobaltnitroammin-Komplexen verläuft die Ausheilung direkt vom $^{60}\text{Co}^{2+}$ zum Endprodukt, nicht über Zwischenstufen. Sie ist allerdings nicht stereospezifisch (A. Todesco, Brasilien).

Rückstoßprozesse laufen in einem kleinen Gebiet ohne größere Störung der Atomanordnung ab und führen zu sehr spezifischen Veränderungen. Die aus Phosphaten isolierbare Triphosphatfraktion ist vorzugsweise in der Mitte markiert ($\text{P}-\text{O}-^{32}\text{P}-\text{O}-\text{P}$), was sich zwangsläufig mit der Einschiebung eines Rückstoßatoms zwischen zwei

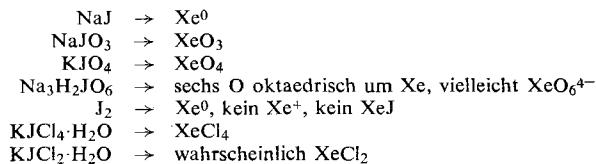
[2] Zur Ausbeute zählen die ^{51}Cr -Atome, die nicht mehr in der chemischen Form der Ausgangssubstanz CrO_4^{2-} (Retention) vorliegen.

PO_4 -Tetraeder erklären läßt. Aus Diphosphaten gebildetes Triphosphat ist vorzugsweise endmarkiert ($^{32}\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}$), es entsteht also durch Anlagerung und nicht durch Einschiebung (L. Lindner, Niederlande). Analoge Schlüsse ergaben sich aus der nicht statistischen Verteilung der $\text{ReCl}_n\text{Br}_{6-n}^2$ -Ionen bei der Aktivierung von $\text{K}_2\text{ReBr}_6\text{-K}_2\text{SnCl}_6$ -Mischkristallen, ihre Verallgemeinerung führte zu einer „Fehlordnungsmodell“ genannten Vorstellung. Der Bereich, in dem das Rückstoßatom erzeugt wird und in dem sich sein Schicksal entscheidet, umfaßt nicht mehr als 20 Atome (H. Müller, Freiburg). Weitere Hinweise auf die Kleinheit dieses Bereiches ergeben sich aus Versuchen an Alkylbromid/Brom-Gemischen (R. Hahne, USA) und aus dem Ausheilverhalten von Verbindungen wie $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{80\text{m}}\text{Br}^+ \text{Br}^-$ nach dem Kernisomerenübergang $^{80\text{m}}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ (G. B. Schmidt, Köln).

Große Isotopeneffekte finden sich bei den Tetraphenylporphinkomplexen von Zn, Pd und Pt (H. E. Rosenberg, USA). Ebenfalls große Isotopeneffekte und Retentionen unter 1% wurden am Ruthenocen gefunden. Allgemein scheint zu gelten, daß Retention bis auf einen verschwindenden Anteil auf Rückbildung beruht (G. Harbottle, USA). Im Gegensatz zu bisherigen Anschauungen scheint diese Rückbildung auch in komplizierten organischen Molekülen möglich zu sein, so konnte aus Methionin durch Neutronenbestrahlung direkt ^{35}S -markiertes Methionin gewonnen werden (B. G. Dzantiev, UdSSR). Hier sind noch interessante wirtschaftliche Anwendungen zu erwarten.

Mössbauer-Effekt

^{129}J und ^{131}I zerfallen unter β -Strahlung in angeregtes ^{129}Xe bzw. ^{131}Xe , die nach etwa 10^{-9} sec in den Grundzustand übergehen. Mit Hilfe des Mössbauer-Effektes kann man Aufschluß über den chemischen Zustand des Xenons im Augenblick des Zerfalls, d. h. also 10^{-9} sec nach seiner Bildung, erhalten, zu welcher Zeit alle Veränderungen in der Elektronenhülle abgelaufen sind. Man findet die folgenden chemischen Veränderungen infolge des β -Zerfalls:



Diese Versuche zeigen, daß die bisher nicht bekannten Xenonverbindungen XeO_4 , XeCl_4 und XeCl_2 zumindest kurzzeitig stabil sind (G. Perlow, USA).

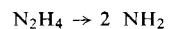
[VB 892]

Thermischer Zerfall von Hydrazin

K. W. Michel, Göttingen [*]

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Bei Untersuchungen des thermischen Zerfalls von wasserfreiem Hydrazin hinter Stoßwellen mit einem UV-Absorptionsverfahren [1] gelang es, durch Temperatursteigerung und stärkere Verdünnung des Hydrazin-Gemisches (bis 0,03% N_2H_4) die bimolekularen Kettenfortpflanzungsreaktionen so weit zu unterdrücken, daß der Hydrazin-Zerfall praktisch durch die unimolekulare Spaltungsreaktion



[*] Neue Adresse: Esso AG., Hamburg, Esso-Haus, Neuer Jungfernstieg 21.

[1] K. W. Michel u. H. G. Wagner, Z. physik. Chem. NF 35, 392 (1962); K. W. Michel, Angew. Chem. 74, 721 (1962).

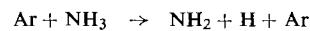
bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist druckabhängig: bei einer molaren Gesamtdichte (vornehmlich Ar) von $\rho_T = 7,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ fand man $k_1 = 10^{12,8} \exp\left(\frac{-52 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$, bei $\rho_T = 2,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ $k_1 = 10^{12,0} \exp\left(\frac{-48 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ sec}^{-1}$.

Damit ließ sich für die geschwindigkeitsbestimmende Radikalreaktion



$$\text{ermitteln: } k_2 = 10^{13,5} \exp\left(\frac{-17 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}.$$

Auch die quantitative Untersuchung der Zerfallsprodukte konnte auf den Bereich von 1100 bis 2000 °K ausgedehnt werden. NH₃ wurde auf Grund seiner UV-Absorption hinter reflektierten Wellen bestimmt. Bei 1100 °K entsteht etwa 1 Mol NH₃ pro Mol N₂H₄. Die Geschwindigkeit der unimolekularen Reaktion

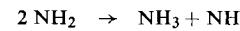


ist der Gesamtdichte $\rho_T = 1 \cdot 10^{-5}$ bis $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/cm³ Ar zwischen 2000 und 3000 °K proportional:

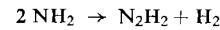
$$-d[\text{NH}_3]/dt = k[\text{NH}_3] \cdot [\text{Ar}]$$

mit $k = 10^{15,6} \exp\left(-\frac{79,5 \text{ kcal/Mol}}{RT}\right) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$. Daraus folgt, daß NH₃ unter den Bedingungen des N₂H₄-Zerfalls als stabil zu betrachten ist. Trotzdem entsteht bei 1600 °K nur noch $1/2$ Mol NH₃ pro Mol N₂H₄, bei 2000 °K weniger als $1/10$ Mol NH₃.

Aus diesen Molverhältnissen, aus der Beobachtung nur geringer Mengen des NH-Radikals [2] (im Gegensatz zum NH₃-Zerfall; Absorption bei 3360 Å) und aus dem Nachweis großer Mengen N₂H₂ in Hydrazin-Zerfallsflammen [3] ist zu schließen, daß der Reaktion



geringere Bedeutung zukommt als der Reaktion



[VB 897]

[2] K. W. Michel u. H. G. Wagner, Vortrag X. International Symposium on Combustion, Cambridge 1964.

[3] D. McLean u. H. G. Wagner, Naturwissenschaften 52 (1965), im Druck.

Die Hydrolyse von Metallalkoxyden, eine neue Methode zur Untersuchung von Polysäure-Systemen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 15. Dezember 1964

Wenn ein Metallsäureester, z. B. Nb(OC₂H₅)₅ oder WO(OC₂H₅)₄, in einem organischen Lösungsmittel durch einen Wasser-Unterschluß in Gegenwart einer Anhydربase hydrolysiert wird, so bildet sich ein Polyanion, das mit der zugesetzten Base ausfällt. Den Kondensations- und Protionierungsgrad des Polyanions bestimmt im wesentlichen der pK-Wert der salzbildenden Base.

Vorteile der neuen Methode sind: 1. Man erhält reine kristallwasserfreie Salze von Polysäuren [1]; im organischen Lösungsmittel wirkt das Wasser nur hydrolysierend, aber nicht mehr hydratbildend. In den so erhaltenen Salzen noch vorhandenes Wasser ist ausschließlich Strukturwasser. 2. Die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der Molmengen von Metallsäureester und Anhydربase, die mit einer vor-

[1] K. F. Jahr u. J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457, 2460 (1963).

gegebenen Menge Wasser das Polysäuresalz bilden. Dadurch können die Reaktionen, die zu den verschiedenen Anionarten eines Polysäuresystems führen, exakt formuliert werden; insbesondere läßt sich so das Atomverhältnis Sauerstoff: Metall (z. B. Nb, W) im Polyanion eindeutig ermitteln, was für dessen Strukturbestimmung unerlässlich ist. 3. Man gewinnt Salze von Polysäuren, die in wäßriger Lösung völlig hydrolysieren würden. 4. Es lassen sich Salze solcher Polysäuren darstellen, die bei der Hydrolyse als Zwischenstufen durchlaufen werden, aus wäßr. Lösung aber nicht zu isolieren sind. Bei der Hydrolyse von WO(OC₂H₅)₄ in Äthanol wurde das Ammoniumsalz der hexameren „Parawolframsäure A“ erstmals in Substanz erhalten [2]. Es ist im Gegensatz zum Ammoniumsalz der dodekameren „Parawolframsäure Z“, dem bekannten Ammoniumparawolframat, das aus wäßriger Lösung mit viel Wasser kristallisiert, sehr leicht wasserlöslich und zeigt alle für das bisher nur in Lösung bekannte Parawolframat-A-Ion charakteristischen Reaktionen, durch die es sich vom Parawolframat-Z-Ion unterscheidet.

Mit Sauerstoffsäuren, die mit der Metallsäure zu Heteropolysäuren zusammentreten können, vermag auch der Metallsäureester Heteropolysäuren zu bilden [3]. So entstehen durch Acidolyse von Orthovanadinsäure-tert.butylester, VO(OC₄H₉)₃, mit H₃PO₄ in wasserfreien Lösungsmitteln kettenförmige Alkoxyvanadatophosphorsäuren, H-(HPO₃-VO₂OR)_n-PO₄H₂, in denen die Vanadat- und die Phosphatgruppen alternieren. Durch wenig Wasser werden die Alkoxygruppen versetzt. Die Löslichkeit der so entstandenen kurzkettigen Vanadatophosphorsäuren, H-(HPO₃-HVO₃)_n-PO₄H₂ (1), in einem organischen Lösungsmittel nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Daher hört der Kettenaufbau auf, sobald die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Je wasserähnlicher ein Lösungsmittel ist, um so besser löslich sind die Vanadatophosphorsäuren, und um so größer wird auch n, die Zahl ihrer Identitätsperioden, im abgeschiedenen Reaktionsprodukt. In Äthanol und Wasser wird n > 100, so daß Formel (1) praktisch in (-HPO₃-HVO₃)_n (2) übergeht. Die aus Wasser darstellbaren langkettigen Poly-vanadatophosphorsäuren (2) sind mit den seit Berzelius bekannten „Luteo-phosphorvanadinsäuren“ P₂O₅-V₂O₅·x H₂O identisch; wie diese können sie in basische Salze M_n⁺ [(PO₃-HVO₃)_n]_nⁿ⁻ bilden. Die Struktur dieser Salze entspricht der der Poly-arsenatophosphate, die Thilo und Kolditz [4] aus Arsenat-Phosphat-Schmelzgemischen dargestellt und eingehend untersucht haben.

[VB 888]

[2] P. Witte, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[3] U. Skurnia, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[4] E. Thilo u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 278, 122 (1955).

Tert.-Alkylierungen aliphatischer Verbindungen

P. Boldt (Vortr.) und Lothar Schulz, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Tert.-Alkylgruppen ließen sich bisher nicht direkt und in guten Ausbeuten in Verbindungen mit aktiven Methylengruppen einführen. Aus tert.-Butylbromid und dem Bromderivat einer CH-aciden Verbindung, z. B. Brommalonitril, bildeten sich bei Zusatz von Cyclohexen außer 1,2-Dibromcyclohexan nur Isobuten und Malonitril. Auch die Anlagerung von Brommalonitril an Isobuten ergab nicht die erwartete Verbindung (1), aus der sich tert.-Butylmalonitril gewinnen lassen sollte, sondern in guter Ausbeute das bisher unbekannte (2).



Der zuerst geschilderte Versuch zeigte, daß man Reaktionsbedingungen schaffen mußte, unter denen die tert.-Alkylcationen wenigstens solange stabil bleiben, bis die Alky-