

In stark salzsaurem Medium ($> 4 \text{ N HCl}$) liegt Se(IV) in Form eines reaktionsfähigen Chloridkomplexes vor, der bei Zimmertemperatur mit vielen gesättigten aliphatischen (Aceton, Methyl-äthylketon, Diäthylketon u.a.) sowie manchen aromatischen Ketonen (Acetophenon) zu organischen Selenverbindungen reagiert. Diese sind entweder weiße kristalline Substanzen oder gelbe Öle, die in Chloroform löslich sind. Die Lösungen bleiben bei langem Aufbewahren (ca. 7 Tage bei ca. 25°C) praktisch unverändert. Das Verhältnis Selen/Keton ist 1:1 bei den aliphatischen Ketonen und 1:2 beim Acetophenon. Die IR-Valenzschwingungen zeigen, daß das Selen nicht über die Carbonyl-, sondern über die Methyl- oder Methylengruppe des Ketons gebunden ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure zerfällt die organische Selenverbindung.

Diese spezifische Methode wurde zur Trennung des Selen von anderen Elementen wie Te, Au, Fe, Cu benutzt: Zu einer stark salzsauren Lösung wurden kleine Mengen (0,05 bis 0,2 ml) Keton zugegeben. Man ließ die Lösung 20–30 min stehen, dann wurde die organische Selenverbindung mit Chloroform aufgenommen. Nach Zugabe von Wasser wurde das Chloroform auf dem Wasserbad abgedampft und die im Rückstand gebliebene Selenverbindung mit Salpetersäure zersetzt. Das in der Lösung befindliche Selen kann nach der Zinnchlorid-Methode in Gegenwart von Wismutnitrat oder mit Hilfe von 3,3'-Diaminobenzidin bestimmt werden.

Mehrschichtenchromatographie zur Lösung schwieriger Trennprobleme

R. Liebmann, Magdeburg

In der Praxis der Dünnschichtchromatographie werden überwiegend einheitliche Sorptionsmittel verwendet. Dadurch ist eine Variation der Versuchsparameter auf die Laufmittel, die Schichtdicken, die Entwicklungsart u.ä. beschränkt.

Es wurde versucht, durch direkte und übergangslose Anordnung mehrerer Sorptionsschichten nebeneinander eine Möglichkeit zu finden, um die Eigenschaften verschiedener Materialien auf einer Platte zur Trennung von Stoffgemischen auszunutzen. Diese „Mehrschicht“ wurde mit einem umgebauten Streichgerät nach Stahl hergestellt.

Durch Anordnung von in Laufrichtung einheitlichen Schichtstreifen (Schichtenanzahl und Schichtdicken sind variabel) unterschiedlicher Materialien nebeneinander (Vielschichtverfahren) wird es möglich, diese Materialien für ein bestimmtes Trennproblem unter identischen Bedingungen gleichzeitig zu testen. Werden die Materialien dagegen hintereinander in Laufrichtung angeordnet (Mehrschichtenverfahren), so wirken sich beispielsweise unterschiedliche Aktivitäten so aus, daß bei adsorptiv wenig differierenden Probestandteilen eine in Laufrichtung abnehmende Aktivität der Schichten ein Auseinanderziehen der Flecken zur Folge hat. Im Gegensatz dazu werden adsorptiv sehr unterschiedliche Stoffe durch in Laufrichtung zunehmende Aktivität am Auseinanderlaufen gehindert, d.h. gebremst. Darüber hinaus lassen sich die Schichten in beliebiger Weise anordnen und damit die Sorptionsmittel ganz speziell dem Problem anpassen.

Noch weitreichender werden die Möglichkeiten bei Anwendung der Mehrschichtenchromatographie auf die zweidimensionale Arbeitsweise. Dabei leitet sich von zwei Grundoperationen – je nachdem, ob die erste Laufrichtung auf einer Viel- oder einer Mehrschicht liegt – eine sehr große Variationsbreite ab. Die Methoden wurden an pestiziden Kombinationspräparaten und Farbstoff-Testmischungen geprüft.

Zur Analyse der Verunreinigungen (Benzoe-, Isophthal- und Phthalsäure) der Terephthalsäure, die durch Disproportionierung von Kaliumbenzoat entsteht, verwendet man die stufentechnische Papier- und die Säulenchromatographie. In der 1. Stufe der Papierchromatographie (Laufstrecke: $\frac{1}{3}$ der Papierlänge) wendet man eine Mischung von sek.-Butylalkohol, Ameisensäure und Wasser (8:1:1) an; in der 2. Stufe (bis Papierende) eine Mischung von Chloroform, Methylalkohol, Ameisensäure und Wasser (1000:100:4:96); die Nachweisgrenze beträgt 0,3 %.

Zur quantitativen Benzoesäure-Analyse hat man zwei Bestimmungsmethoden. Die erste Methode beruht auf der Trennung von Dicarbonsäuren an einer Silicagelsäule. Für geringere Benzoesäuregehalte als 2 % ist es notwendig, vorher eine Sublimation bei 250°C durchzuführen. In die Säule gibt man eine Pyridinlösung der rohen Probe oder eine Chloroformlösung des Sublimats. In dem austretenden Eluat bestimmt man die Benzoesäure volumetrisch (0,02 N alkoholische Kalilauge, Thymolblau) für Gehalte über 0,2 % und spektrophotometrisch ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) für Gehalte zwischen 0,02 und 0,2 %.

Die zweite Methode, eine Schnellbestimmung, beruht auf der Trennung der Benzoesäure mit Benzol als Fließmittel auf mit Essigsäure nachgereinigtem Whatman-Papier und folgender spektrophotometrischer Bestimmung. Die Phthalsäurebestimmung läßt sich am besten direkt fluorometrisch ohne chromatographische Trennung durchführen. Die geringe Isophthalsäuremenge stört im Endprodukt nicht.

[VB 36]

Über die Randschicht-Katalyse^[1]

Von G.-M. Schwab[*]

Bei den meisten technisch interessierenden Mischkatalysatoren handelt es sich um heterogene, mindestens zweiphasige Systeme, an denen zu untersuchende Reaktionen mit geringerer Aktivierungsenergie ablaufen als an der aktiveren Komponente allein.

In „normalen“ Mischkatalysatoren ist der Träger ein Halbleiter und der Katalysator ein Metall. An typischen Beispielen – Nickel als Katalysator und Aluminiumoxid oder Zinkoxid als Träger – konnte gezeigt werden, daß die Aktivierungsenergie einer am Katalysator ablaufenden Reaktion durch Dotieren (z.B. mit Li_2O , BeO , Ga_2O_3 , TiO_2) des halbleitenden Trägers geändert werden kann. So werden z.B. Dehydrierungen und Hydrierungen von Nickel um so besser katalysiert, je weniger n-leitend oder je besser p-leitend der Träger ist. Das Bänder-Modell gibt eine qualitative Erklärung hierfür, da durch eine Verschiebung der Fermigrenze im Träger notwendig auch die im Metall verschoben und damit der Ein- oder Austritt von Elektronen an der Grenze Metall/Gas erleichtert oder erschwert wird („chemischer Gleichrichter“).

Wegen der größeren Elektronendichte des Metalls ist zu erwarten, daß sich Dotierungen „inverser“ Mischkatalysatoren (Metall als Träger, Oxid als eigentlicher Katalysator) stärker auswirken. Es sollten also die Aktivierungsenergien für Reaktionen an einem halbleitenden Katalysator stark geändert werden können, wenn der metallische Träger zur Erzielung einer niedrigeren oder höheren Fermi-Energie dotiert wird. Außerdem sollte eine Änderung der Schichtdicke (von ca. 50 \AA bis ca. 10000 \AA) des halbleitenden Trägers von Einfluß

sein. Beide Erwartungen wurden bestätigt: Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Kohlenmonoxid an Nickeloxid auf einer Silberunterlage hat bei Schichtdicken in der Größenordnung einer Randschicht^[1] ein Maximum, während die Aktivierungsenergie und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der SO₃-Synthese mit Eisenoxid durch Dotieren einer Silber-Unterlage mit Quecksilber oder Palladium erniedrigt bzw. erhöht werden kann. Hierfür kann folgende theoretische Deutung gegeben werden: Silber emittiert je nach Dotierung mehr oder weniger Elektronen in den Halbleiter; damit werden in der Randschicht – und nur in dieser – die Bänder nach unten gebogen, die Fermigrenze rückt in die

Nähe des Leitungsbandes, und dies wirkt sich wie eine n-Dotierung des Halbleiters aus.

[Züricher Chemische Gesellschaft, am 14. Dezember 1966, und Basler Chemische Gesellschaft, am 15. Dezember 1966]

[VB 39]

[*] Prof. Dr. G.-M. Schwab
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
8 München 2, Sophienstr. 11

[1] Unter Randschicht versteht man hier die Oberflächenschicht eines Halbleiters bis zu der Tiefe (ca. 10⁻⁴ cm), zu der die Energie der Valenz- und Leitungselektronen noch ortsabhängig ist (Bandverbiegung).

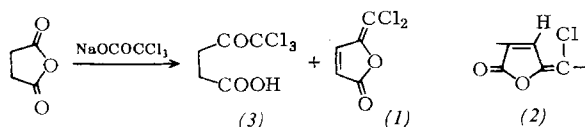
RUNDSCHAU

Metallische Leitfähigkeit überkritischen Quecksilbers fanden E. U. Franck und F. Hensel. Aus den Unstetigkeiten der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei konstantem Druck wurde die Dampfdruckkurve erhalten (krit. Punkt: T_c = 1490 ± 15 °C; p_c = 1510 ± 30 bar). Bei Temperaturen unter 1200 °C hängt die Leitfähigkeit nur wenig vom Druck ab, darüber steigt sie mit steigendem Druck erheblich. Bei 1520 °C steigt die Leitfähigkeit bei der Kompression von 1580 auf 2100 bar von 10⁻² Ω⁻¹ cm⁻¹ auf 5·10² Ω⁻¹ cm⁻¹. Bei höheren überkritischen Temperaturen wird die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit wieder geringer. Wie für Metalle charakteristisch, fällt die Leitfähigkeit überkritischen Quecksilbers mit steigender Temperatur. / *Physical Rev.* 147, 109 (1966); *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 70, 1154 (1966) / -Hz. [Rd 630]

Eine neue Methode zur Darstellung von Disulfonen erarbeiteten G. C. Denzer, P. Allen, P. Conway und J. M. van der Veen. In verhältnismäßig guten Ausbeuten oxidierten sie Sulfinsäuren in 10 N H₂SO₄ bei etwa 5 °C mit Kobalt(III)-sulfat. Bekannte Methoden lieferten Disulfone zu höchstens 16 %, die schwer von anderen Reaktionsprodukten zu trennen waren. Beispiele: n-C₈H₁₇SO₂H lieferte 43 % C₈H₁₇-SO₂-SO₂-C₈H₁₇, *m*- oder *p*-HOOC-C₆H₄-SO₂H ergab je 65 % (*m*- bzw. *p*-HOOC-C₆H₄-SO₂)₂ (Fp = 190 bzw. 265 °C). / *J. org. Chemistry* 31, 3418 (1966) / -Bu. [Rd 625]

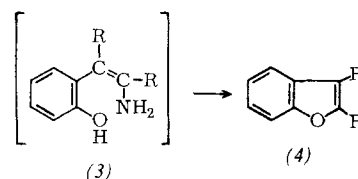
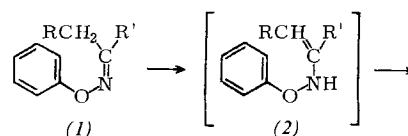
Die Niederdruckhydrierung von Benzolpolycarbonsäuren zu Cyclohexancarbonsäuren gelingt nach M. Freifelder, D. A. Dunnigan und E. J. Baker mit Rhodiumkatalysatoren in wäßrigem Medium bei 60–70 °C und 2,7 atm. Die Hydrierungen sind nach etwa 1½ Std. beendet. So ergaben: Phthalsäure → 91 % Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure (cis:trans = 86:13); Isophthalsäure → 96 % Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure (cis:trans = 60:40); Terephthalsäure → 90 % Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure (cis:trans = 80:20). / *J. org. Chemistry* 31, 3438 (1966) / -Bu. [Rd 626]

Gelbe bis rote Mischpolymere erhielten A. Winston und G.T.C. Li durch Polymerisation des nunmehr gut zugänglichen Dichlorprotonemons (5,5-Dichlor-4-hydroxy-2,4-pentadiensäure-lacton) (1) mit Methylacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Vinylidenchlorid. Sie verläuft als 1,4-Addition mit anschließender HCl-Abspaltung unter Ausbildung der stark konjugierten Struktureinheit (2). (1) wird durch Reaktion von Na-Trichloracetat mit Bernsteinsäureanhydrid



neben 5,5,5-Trichlorlävulinsäure (3) erhalten, die mit konz. H₂SO₄ ebenfalls (1) gibt. / 152. Meeting ACS 1966, W 30, S 160 / -Ma. [Rd 615]

Die Anwendung der Fischerschen Indol-Synthese auf die Herstellung von Benzofuranen beschreibt T. Sheradsky. *O*-Phenyl-oxime (1), die sich aus Carbonylverbindung und *O*-Phenylhydroxylamin in siedendem Äthanol mit einer Spur HCl erhalten lassen, werden in Essigsäure mit Bortrifluorid-Ätheraddukt als Katalysator bei 100 °C in die Benzofurane (4) übergeführt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich analog der



Indolsynthese über (2) und (3). Beispiele: 2-Methylbenzofuran, Ausbeute 71 % (bez. auf Ausgangsketon); 2-Phenylbenzofuran, 92 %; 1,2,3,4-Tetrahydro-9-oxa-fluoren, 74 %. / *Tetrahedron Letters* 1966, 5225 / -Ma. [Rd 616]

Die Isomerenverteilung bei elektrophilen aromatischen Substitutionen an Neopentylbenzol untersuchten D. F. Gurka und W. M. Schubert. Sie fanden hierbei erheblich höhere *o/p*-Verhältnisse als beim *t*-Butylbenzol, wie ein Vergleich mit Werten von H. C. Brown zeigt:

Reaktion		Toluol	<i>t</i> -Butylbzl.	Neopentylbzl.
Nitrierung 25 °C in H ₂ SO ₄	<i>o</i> -	58,5	15,8	44,9
	<i>m</i> -	4,4	11,5	3,2
	<i>p</i> -	37,2	72,7	51,8
Chlorierung in Eisessig, 25 °C	<i>o</i> -	59,8	21,5	25,5
	<i>m</i> -	0,5	2,3	0
	<i>p</i> -	39,7	76,2	74,5
Bromierung in 85 % Essigsäure, 25 °C	<i>o</i> -	32,9	1,2	8,5
	<i>m</i> -	0,3	1,5	0
	<i>p</i> -	67,1	97,3	91,5

Das Produktverhältnis wurde gaschromatographisch ermittelt. Die Substitutionsstelle der einzelnen mit präparativer Gaschromatographie getrennten Isomeren wurde durch Vergleich der NMR-, IR- und UV-Spektren ermittelt. / *J. org. Chemistry* 31, 3418 (1966) / -Bu. [Rd 623]