

Auch bei Abwesenheit von SO_2 in der Luftprobe nimmt die Brom-Konzentration ab, und zwar durch Verdampfung. Es ist wichtig, den dabei auftretenden „Nullstrom“ (also die Bromkonzentration in der Lösung) klein zu halten, aber derart, daß die anderen Eigenschaften des Apparates nicht nachteilig beeinflusst werden. Dies gelingt in verdünnter Schwefelsäure, in der SO_2 und Br_2 schnell reagieren.

Die Potentialmessung, welche zur Einstellung der Bromkonzentration benutzt wird, gehorcht im Arbeitsgebiet (Bromkonzentration $< 10^{-7}$ mol/l) nicht dem Nernstschen Gesetz, sondern wird durch Luftsauerstoff und gelöstes SO_2 beeinflusst. Dieses gelöste SO_2 verschiebt den Arbeitspunkt während der Titration, so daß die Bromkonzentration kaum abnimmt und u. U. sogar zunimmt. Dadurch ist es möglich, die Bromkonzentration im Ruhestand sehr niedrig zu wählen.

[*] Prof. ir. J. G. Hoogland, Ir. H. Zeedijk und
Drs. H. J. Brouwer
Laboratorium voor Elektrochemie,
Technische Hogeschool
Eindhoven, Postbus 513 (Niederlande)

[1] L. A. Clarenburg, Vortrag Nr. 68-55 auf dem 61st Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Saint Paul 1968.

[2] H. Landsberg u. E. E. Escher, Ind. Engng. Chem. 46, 1422 (1954).

[3] S. M. de Veer, H. J. Brouwer u. H. Zeedijk, Vortrag Nr. 69-6 auf dem 62nd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New York 1969.

Über hohe und niedrige Koordinationszahlen in Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe

Von F. Huber (Vortr.), H.-J. Haupt und E. Schönafinger[*]

Aus Organobleiverbindungen $\text{R}_4\text{-n-PbX}_n$ entstehen mit Salzen MX die Komplexanionen $[\text{R}_3\text{PbX}_2]^-$, $[\text{R}_2\text{PbX}_3]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , OCOCH_3) und $[\text{RPbX}_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{OCOCH}_3$), die — falls der Ionenradius von M groß genug ist $[\text{Cs}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$] — von beträchtlicher thermischer Stabilität sein können. (Einige analoge Zinnverbindungen sind ebenfalls bekannt.) R_3GeX und R_2GeX_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) setzen sich dagegen nicht mit Salzen großvolumiger Kationen um, und bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]\text{Cl}$ ($\text{El} = \text{P}$, As) tritt Dismutierung zu $\text{GeCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]\text{Cl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ein. Organochlorsilane $\text{R}_4\text{-n-SiCl}_n$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) reagieren wie SiCl_4 mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ zu $\text{SiCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$.

Die neuen Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $\text{RSiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) und $\text{SiCl}_4 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ weisen ionische Strukturen (z. B. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} = [\text{CH}_3\text{ClSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_3]\text{Cl}_2$) und damit keine außergewöhnlichen Koordinationszahlen auf (in Lösung bis 5). Ähnliches gilt für $\text{R}_3\text{SiCl} \cdot \text{phen}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{phen}$, $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{phen}$ und vermutlich auch für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 \cdot 3\text{phen}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$).

Bei Untersuchungen über die Koordination von Organoelementverbindungen in Lösung zeigten UV-spektroskopische und konduktometrische Messungen, daß Organobleiverbindungen in starker Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stehen. So treten in Lösungen von R_2PbX_2 bei der Dissoziation ausschließlich Komplexionen mit Koordinationszahlen ≥ 3 auf. In Lösungsmitteln mit ausgeprägter Donorfunktion, z. B. Pyridin oder Aceton, liegen in Gleichgewichten Komplexe des Typs $\text{R}_2\text{PbX}_2 \cdot 4$ Donor vor, in denen dem Zentralatom (bei nicht einheitlichem Ligandenabstand) im Grenzfall die Koordinationszahl 8 zukommt. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbJ}_2$ bildet in Benzol mit Lösungsmittelmolekülen EDA-Komplexe, deren Nachweis durch Dipolmessungen gelang.

[*] Prof. Dr. F. Huber, Dr. H.-J. Haupt und
Dr. E. Schönafinger
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6
und Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Ein Hochspin-Isomer des ^{179}Hf

Von N. Kaffrell (Vortr.), W. Herzog und N. Trautmann[*]

Die Existenz von teilweise recht langlebigen Hochspin-Isomeren bei neutronenreichen Lutetium- und Hafniumnukliden im Bereich der Massenzahlen 177, 178 und 180 veranlaßte uns, nach isomeren Zuständen auch bei der Massenzahl 179 zu suchen. Bei der Bestrahlung von angereichertem ^{179}Hf und ^{180}Hf mit 14-MeV-Neutronen wurde eine bisher unbekannte Komponente mit der Halbwertszeit 25.3 ± 0.3 d gefunden. Nach Bestrahlung von natürlichem Hafniumnitrat mit 14-MeV-Neutronen trennten wir Lutetium und Hafnium durch Verteilung zwischen HDÄHP und 0.2 N Flußsäure; die charakteristischen γ -Linien der 25-d-Komponente konnten danach nur in der Hf-Fraktion nachgewiesen werden.

Die weitere Untersuchung der γ -Strahlung mit hochauflösenden Ge(Li) -Detektoren und γ - γ -Koinzidenzmessungen mit zwei Halbleiterdetektoren gestatteten die Aufstellung eines Zerfallsschemas. Von den zwölf identifizierten γ -Linien bei 122.6, 146.3, 170.0, 192.7, 217.3, 236.5, 257.6, 268.9, 316.6, 362.7, 410.0 und 453.8 keV können elf γ -Übergänge im Term-schemata einer auf dem $[624\frac{1}{2}]$ -Grundzustand des ^{179}Hf aufbauenden Rotationsbande eingeordnet werden.

Beim isomeren Zustand könnte es sich um einen Dreiquasiteilchenzustand der Konfiguration $p[514\frac{1}{2}^-]$, $p[404\frac{1}{2}^-]$, $n[624\frac{1}{2}^+]$ mit Spin und Parität von $J^\pi = 25/2^-$ handeln. Dieser Zustand wird durch einen γ -Übergang von 257.6 keV depopuliert, dessen Multipolarität aufgrund des indirekt bestimmten Konversionskoeffizienten als E3 angenommen wird; dies läßt sich auch mit der Zuordnung von $J^\pi = 25/2^-$ für den isomeren Zustand vereinbaren. Ein weiterer γ -Übergang von etwa 21 keV, der nach dem Zerfallsschema vorhanden sein müßte, konnte im γ -Spektrum nicht beobachtet werden. Da dieser Übergang vom Typ M2 sein müßte, ist dies aufgrund des sich daraus ergebenden sehr hohen Konversionskoeffizienten auch verständlich.

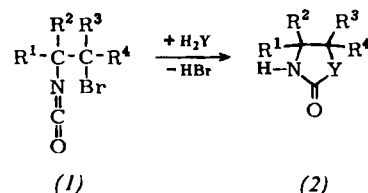
Zur weiteren Klärung der Zuordnung und zur Darstellung von trägerfreien Präparaten wurde versucht, das ^{179m}Hf auch durch die Reaktionen $^{181}\text{Ta}(\gamma, pn)$ ^{179}Hf sowie $^{181}\text{Ta}(d, \alpha)$ ^{179}Hf darzustellen. Nach Bestrahlungsende wurde eine chemische Trennung von Tantal und Hafnium durch Verteilung zwischen Tributylphosphat und 12 N Salpetersäure vorgenommen.

[*] Dipl.-Chem. N. Kaffrell, W. Herzog und
Dr. N. Trautmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

Umlagerung von N-Halogen- β -lactamen — eine einfache Synthese von β -Halogenalkyl-isocyanaten

Von K.-D. Kampe[*]

N-Brom- und N-Chlor-2-azetidinone lagern sich in Gegenwart von CC-ungesättigten Verbindungen in β -Brom- (1) bzw. β -Chloralkyl-isocyanate um (2).



An Folgereaktionen der β -Bromalkyl-isocyanate läßt sich die Tendenz des β -ständigen Broms zur Nachbargruppenbeteiligung demonstrieren. Bei einigen Isocyanat-Additionen treten sekundär Cyclisierungen ein, beispielsweise zu (2)

[*] Dr. K.-D. Kampe
 Farbwerke Hoechst AG
 623 Frankfurt/Main 80

[1] K.-D. Kampe, *Tetrahedron Letters* 1969, 117.

Gaschromatographische Bestimmung der Reinheit und polarisationsoptische Qualitätsprüfung von Molekül-Einkristallen hoher Qualität

Von N. Karl[*]

Zur Untersuchung der Halbleitereigenschaften (besonders der Beweglichkeiten und Lebensdauern von Ladungsträgern), zum Studium optischer Prozesse (besonders der Singulett- und Triplett-Excitonen-Wanderung, der Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und der ESR an Triplett-Excitonen in Kristallen organischer Verbindungen mit π -Elektronensystemen, z.B. Naphthalin, Anthracen, Fluoren, sind die Anforderungen an die chemische Reinheit der Kristalle, an spezielle Dotierungen und an die kristallographische Qualität in den letzten Jahren ständig gestiegen.

Durch Zonenschmelz-Reinigung und Kristallzucht aus der Schmelze oder durch Sublimation lassen sich häufig chemische Reinheiten unter 1 ppm bezüglich aller Verunreinigungen, in der Größenordnung 0.01 ppm bezüglich spezieller Verunreinigungen erzielen. Die besten Kristalle sind von „optischer“ Qualität.

Die gaschromatographische Analyse gestattet bei guter Trennung Verunreinigungen und Dotierungsmittelkonzentrationen bis in den ppm-Bereich zu erfassen. Die Problematik liegt im Nachweis sehr ähnlicher, schwer trennbarer Substanzen. Die Systeme Thionaphthen (Benzo[b]thiophen)—Naphthalin und Phenazin—Anthracen wurden als typische Beispiele näher untersucht. Das erstgenannte System läßt sich auf einer 5 m \times 3/8"-Säule mit 20% LiCl auf Chromosorb P-AW bei 150 °C bis herab zu etwa 50 ppm Thionaphthen in Naphthalin mit einem Flammionisationsdetektor quantitativ erfassen. Anthracen zersetzt sich auf dieser Säule. Die Trennung Phenazin—Anthracen gelingt auf einer 1.5 m \times 1/8"-Säule mit 10% XE-60 auf Chromosorb W-AW-DMCS bei 140 °C. Die Nachweisgrenze für Phenazin in Anthracen liegt ebenfalls bei etwa 50 ppm. Die gaschromatographische Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist im Gang.

Die kristallographische Qualität von Aromaten-Einkristallen läßt sich bequem aus den Interferenzbildern, die man im monochromatischen, polarisierten, konvergenten Licht erhält, beurteilen. (Sie dienen auch zur genauen Orientierung der Kristalle.)

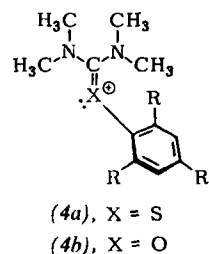
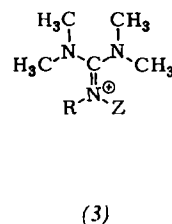
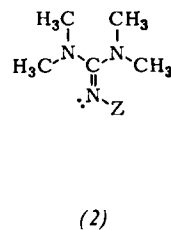
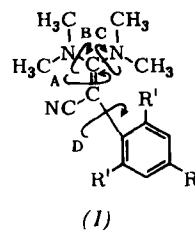
[*] Dr. N. Karl
 2. und 3. Physikalisches Institut – Kristalllabor –
 der Universität
 7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12

NMR-Untersuchungen zur Rotation und Inversion an Doppelbindungen

Von H. Kessler[*]

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren werden die thermischen *cis-trans*- oder *syn-anti*-Isomerisierungen in den Verbindungen (1)–(4) untersucht.

In den Ketenaminalen (1) ($R' = H, R = H, F, Cl, Br, COOCH_3, COCH_3, CN, NO_2$) können bis zu vier Rotationsbarrieren (A, B, C, D) nebeneinander bestimmt werden, deren Größe mit den Hammettschen σ_p -Konstanten des Restes R korreliert werden können. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger gleich null ist, lassen sich die Hammettschen Reaktionskonstanten ermitteln. Sie betragen für die Rotation um die CC-Doppelbindung (A) in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel $\rho_A = +2.75$ (Korre-



lationskoeffizient $r = 0.99$); um die beiden CN-Einfachbindungen (B, C) in $CDCl_3$ $\rho_B = -0.96$ ($r = -0.98$) und $\rho_C = -1.35$ ($r = -0.96$) sowie für die im Falle $R = COOCH_3, COCH_3, CN, NO_2$ in $CDCl_3$ beobachtete Rotation um die C-Arylbindung (D) $\rho_D = -0.82$ ($r = 0.79$)^[1]. Am Beispiel der *p*-Brom-Verbindung (1), $R' = H, R = Br$, wird gezeigt, daß die Rotation um die CC-Doppelbindung mit steigender Polarität des Lösungsmittels erleichtert wird. Im Gegensatz dazu hat dessen Polarität keinen meßbaren Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit am doppelt gebundenen Stickstoffatom in den Guanidinen (2)^[1]. Diese wird aber durch protonische Lösungsmittel ($CD_3OD, CDCl_3 + CF_3COOH$) durch Protonierung am eingezeichneten freien Elektronenpaar verändert. In den Guanidiniumsalzen (3) dagegen ist die Rotation um die CN-Doppelbindung nachweisbar^[1].

Mit zunehmender Größe der Substituenten R in der Reihe $R = H, CH_3, i-C_3H_7$ in den Thiuroniumsalzen (4a) wird die *syn-anti*-Isomerisierung in diesen Verbindungen^[2] erschwert.

[*] Dr. H. Kessler
 Chemisches Institut der Universität
 74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] H. Kessler u. D. Leibfritz, *Tetrahedron*, im Druck.

[2] H. Kessler u. D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* 1969, 427; H. Kessler, H. O. Kalinowski u. C. v. Chamier, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 228 (1969).

[3] Die ρ -Werte gelten für 25 °C.

Trennung der Erdalkalimetalle an Cellulosesäulen

Von H. Klamberg (Vortr.) und W. Lohr[*]

Alle sechs Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems lassen sich papierchromatographisch schnell und sicher voneinander trennen. Dieses Verfahren, bei dem das Fließmittel Methanol : Wasser : konz. Salzsäure = 80 : 10 : 10 Vol.-% die besten Ergebnisse liefert und das durch Entwicklung der Chromatogramme mit 8-Hydroxychinolin im UV-Licht noch Mikrogramm-Mengen der Elemente glatt nebeneinander nachzuweisen gestattet, wurde vor einiger Zeit auf die Arbeitstechnik der Dünnschicht-Chromatographie unter Verwendung von säuregewaschenem Cellulosepulver als Schichtmaterial übertragen.

Diese Trennmethode bildete den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen Trennung von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium an Cellulosesäulen mit anschließender quantitativer Bestimmung auf photometrischem Wege. Die verwendeten Säulen sind 8 cm lang und haben Durchmesser von etwa 12 mm. Als Adsorbens wurde das ultrafeine Cellulosepulver Nr. 223 U der Fa. Binzer, Hatzfeld, benutzt. Um möglichst kurze Analysenzeiten zu erreichen, wird unter geringem Überdruck gearbeitet.