

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 $\text{R}_{4-n}\text{PbX}_n$ entstehen mit Salzen MX die Komplexanionen $[\text{R}_3\text{PbX}_2]^-$, $[\text{R}_2\text{PbX}_3]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$; X = Cl, Br, OCOCH₃) und $[\text{RPbX}_4]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; X = OCOCH₃), die – falls der Ionenradius von M groß genug ist [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 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, X = Cl, Br, J) setzen sich dagegen nicht mit Salzen großvolumiger Kationen um, und bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]Cl$ (El = P, As) tritt Dismutierung zu $\text{GeCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{El}]Cl$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ ein. Organochlorsilane $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$ ($n = 1, 2, 3$; R = $\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) reagieren wie SiCl_4 mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]Cl$ zu $\text{SiCl}_4 \cdot 4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]Cl$. Die neuen Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $\text{RSiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) und $\text{SiCl}_4 \cdot 4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ weisen ionische Strukturen (z. B. $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO} = [\text{CH}_3\text{ClSi}\{\text{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}\}_3]Cl_2$) und damit keine außergewöhnlichen Koordinationszahlen auf (in Lösung bis 5). Ähnliches gilt für $\text{R}_3\text{SiCl} \cdot \text{phen}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{phen}$, $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{phen}$ 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 Komplexe 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 Zentralatombromid (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 -Koordinenzmessungen 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 Termschema einer auf dem $[624\uparrow]$ -Grundzustand des ^{179}Hf aufbauenden Rotationsbande eingeordnet werden.

Beim isomeren Zustand könnte es sich um einen Dreiquasiteilchenzustand der Konfiguration $p[514\uparrow], p[404\downarrow], n[624\uparrow]$ 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 $^{181}\text{Ta} (\gamma, pn) ^{179}\text{Hf}$ sowie $^{181}\text{Ta} (d, \alpha) ^{179}\text{Hf}$ darzustellen. Nach Bestrahlungsende wurde eine chemische Trennung von Tantal und Hafnium durch Verteilung zwischen Tributylphosphat und 12 N Salpetersäure vorgenommen.

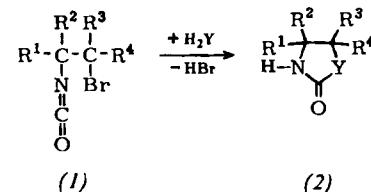
[*] Dipl.-Chem. N. Kaffrell, W. Herzog und

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 [1].



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)