

nung der Eu-Koordinationspolyeder erinnert an das Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung, so daß es nahe liegt, die EuBr_2 -Struktur dem Fluorit-Typ an die Seite zu stellen. In beiden Strukturtypen sind die Kationen achtfach koordiniert, und auch die räumliche Anordnung der Koordinationspolyeder stimmt überein. Unterschiedlich ist nur die Geometrie der Polyeder, und zwar steht dem quadratischen Antiprisma des EuBr_2 die würfelförmige Koordination des Fluorit-Typs gegenüber.

Erwartungsgemäß sind EuBr_2 und SrBr_2 streng isotyp. Die in der Literatur diskutierte Möglichkeit einer statistischen Verteilung der $\text{Sr}(2)$ -Kationen auf zwei verschiedene Punktlagen kann nunmehr eindeutig ausgeschlossen werden, zumal sich die ursprüngliche Annahme auf eine Fehlinterpretation der Pulverdiagramme zurückführen läßt.

Kupplungsprodukte aus diazotierter Anthranilsäure und *p*-Alkylphenolen zur Abtrennung, Anreicherung und Bestimmung von Beryllium

Von Ewald Blasius (Vortr.), H.-J. Finkenauer und K.-P. Janzen^[*]

o-Hydroxy-*o'*-carboxy-disubstituierte Azofarbstoffe zeichnen sich als selektive Komplexbildner für $\text{Be}(\text{II})$ aus.

Zur Abtrennung und Anreicherung von $\text{Be}(\text{II})$ -Spuren werden Kupplungsprodukte von diazotierter Anthranilsäure mit Poly-4-hydroxy-styrol bzw. *p*-Dodecylphenol als fester bzw. flüssiger Chelataustauscher eingesetzt.

o-(2-Hydroxy-5-methyl-phenylazo)benzoesäure als analoges Kupplungsprodukt des *p*-Kresols ermöglicht die synergetische Extraktion von $\text{Be}(\text{II})$ aus Wasser/Methanol-Gemischen, die $\text{Al}(\text{III})$ und $\text{Fe}(\text{III})$ enthalten.

Der $\text{Be}(\text{II})$ -Komplex kann polarographisch bis zu einer Bestimmungsgrenze von 10^{-9} mol/ml in Gegenwart von $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ oder $\text{Cu}(\text{II})$ erfaßt werden. Auch inversvoltammetrisch bzw. photometrisch läßt sich der Komplex bis etwa 10^{-10} mol/ml bzw. 10^{-9} mol/ml bestimmen.

[*] Prof. Dr.-Ing. E. Blasius, H.-J. Finkenauer und K.-P. Janzen
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität
66 Saarbrücken

Photoelektronenspektren organischer Nichtmetallverbindungen

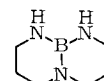
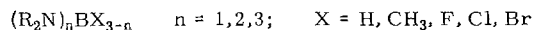
Von Hans Bock^[*]

Die Photoelektronenspektroskopie liefert als Molekülsonde für σ - und π -Wechselwirkungen bislang unzugängliche Informationen über die Elektronenstruktur von Molekülen.

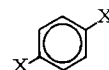
Es wurden diskutiert:

1. Die Abhängigkeit der π -Systeme unverbrückter und cyclischer Aminoborane von der Molekülgeometrie.

[*] Prof. Dr. H. Bock
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 7-9

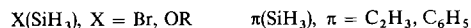


2. Die Bestimmung von Substituenteneffekten aus der Störung des Benzol- π -Systems.

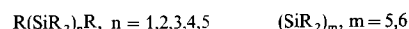


$\text{X} = \text{NR}_2, \text{PR}_2, \text{OR}, \text{SR}$

3. Der Nachweis der Acceptoreigenschaft von Silylgruppen gegenüber Elektronenpaaren und π -Systemen.



4. Die σ -Elektronen-Delokalisation am Beispiel von Polysilanketten und -ringen.



Der Einfluß der elektrokatalytischen Eigenschaften von Wolframcarbid auf die anodische Oxidation von Wasserstoff

Von Harald Böhm (Vortr.) und Wolfgang Diemer^[*]

Die anodische Oxidation von Wasserstoff wurde an glatten Wolframcarbid-Elektroden und an der rotierenden Wolframcarbid-Scheibenelektrode untersucht. Die Kinetik der Gesamtreaktion wird durch die Adsorption des Wasserstoffs an Wolframcarbid bestimmt. Die Austauschstromdichte der Wasserstoffreaktion hängt von der Herstellung des Wolframcarbids ab; für i_0 ergeben sich Werte zwischen $4 \cdot 10^{-6}$ und $8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Die katalytische Aktivität des Wolframcarbids und damit i_0 wird durch den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Probe beeinflusst. So ergibt sich die höchste Aktivität nicht bei dem für reines WC berechneten Kohlenstoffgehalt von 6.12%, sondern bei etwa 5.9%. Durch partielle Oxidation der Wolframcarbid-Oberfläche mit Sauerstoff kann die Stromdichte der anodischen Wasserstoffoxidation um den Faktor 2 gesteigert werden.

[*] Dr. H. Böhm und Dipl.-Chem. W. Diemer
AEG-Telefunken, Bereich Forschung und Entwicklung
6 Frankfurt-Niederrad, Goldsteinstraße 235

Darstellung und Eigenschaften oligomerer phenolischer Mehrkernverbindungen mit Nitrophenoleinheiten

Von Volker Böhmer (Vortr.) und Hermann Kämmerer^[*]

Molekulareinheitliche phenolische Mehrkernverbindungen mit Nitrogruppen lassen sich nicht durch Nitrierung fertiger Mehrkernverbindungen darstellen. Jedoch gelingt die Darstellung von Verbindungen mit bis zu vier Phenolbausteinen, von denen jeder mindestens eine Nitrogruppe trägt, entweder durch Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure oder durch Kondensation von chlormethylierten Nitrophenolen mit anderen Nitrophenolen in Gegenwart von Zinkchlorid. Bei der Kondensation von chlormethylierten Nitrophenolen mit

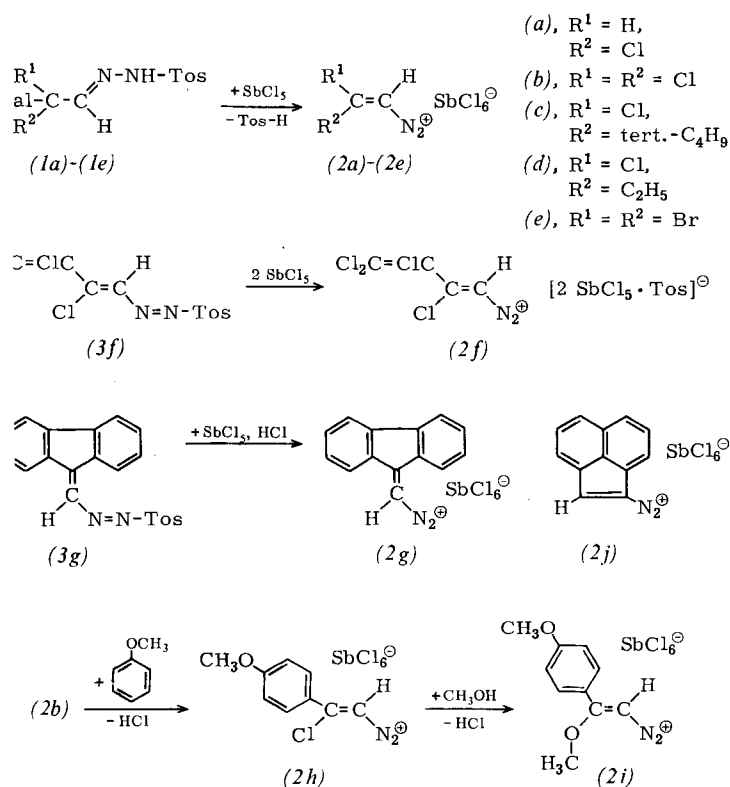
[*] Dr. V. Böhmer und Prof. Dr. H. Kämmerer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 34/SB 1

Methylphenolen tritt allerdings nicht nur Substitution in *ortho*-, sondern auch in *meta*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe auf. Bei Zweikernverbindungen ließen sich die beiden isomeren Produkte isolieren und durch NMR-Spektroskopie identifizieren. Aus solchen „gemischten“ Mehrkernverbindungen kann man durch Hydroxymethylierung und weitere Kondensation zu neuen Verbindungen gelangen. Die UV-Spektren der hergestellten Oligomeren lassen sich zum Teil über den gesamten Wellenlängenbereich durch Addition von „Inkrementen“ für die einzelnen „Bausteine“ erklären.

Synthese und Eigenschaften von Äthylendiazoniumsalzen

Von Kaspar Bott^[*]

Bei Einwirkung von Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntrichlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (1a)–(1e) α -halogenierter Aldehyde in Chlorkohlenwasserstoffen bilden sich (zum Teil mit hohen Ausbeuten) substituierte Äthylendiazoniumsalze, die mit Ausnahme von (2d) als gut kristallisierende Hexachloroantimonate (2a)–(2e) isolierbar sind. An den Beispielen (3f) bzw. (3g) ließ sich zeigen, daß man die als



Zwischenstufen postulierten Azosulfone fassen und mit Antimonpentachlorid oder der Mischung Chlorwasserstoff-Antimonpentachlorid in ein Diazonium-sulfonatochloroantimonat (2f) bzw. in ein Diazonium-hexachloroantimonat (2g) umwandeln kann. Die Verbindung (2b) ist auch durch Umsetzung von Nitrosylhexachloroantimonat mit β,β -Dichlorvinylisocyanat zugänglich. Bei allen Reaktionen der Äthylendiazoniumsalze mit „basischen“

Stoffen tritt die Azokupplung zugunsten eines Angriffs am β -Kohlenstoffatom in den Hintergrund. Das besonders reaktionsfähige (2b) vermag schon unterhalb Raumtemperatur Anisol zu substituieren, während im resultierenden β -(*p*-Anisyl)- β -chloräthylendiazoniumhexachloroantimonat (2h) das zweite Halogen erst mit dem stärker basischen Methanol austauschbar wird. Schließlich wurde auch ein α,β -diarylsubstituiertes Äthylendiazoniumsalz synthetisiert, das tiefgrüne (2j), das sich aufgrund seiner reaktionsfreudigen Doppelbindung und der verhältnismäßig langwelligen $N \equiv N$ -Schwingungsbande (als Maß für die Resonanzstabilisierung) gut in die Reihe der Substanzen (2a)–(2i) einordnet.

Ein Beitrag zur Reaktionsweise von Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd

Von Karl Brederick (Vortr.) und Lothar Banzhaf^[*]

Die Reaktionsweise von substituierten Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd wurde in wäßrigem Äthanol im pH-Bereich 7–14 untersucht. Gleichstrompolarographische Messungen zeigten, daß Anthrahydrochinone, die eine Enol-Keto-Umlagerung eingehen können, in Gegenwart von Formaldehyd in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-9-anthrone bilden. In einzelnen Fällen gelang es, diese sehr labilen Verbindungen zu isolieren und ihre Struktur sicherzustellen. Amino- und Hydroxy-anthrahydrochinone können außerdem mit Formaldehyd kernmethylierte Anthrachinone bilden. Diese Reaktion (Marschalk-Reaktion) wurde ebenfalls polarographisch verfolgt. Hydroxymethyl-anthrahydrochinone konnten als Zwischenprodukte nachgewiesen werden.

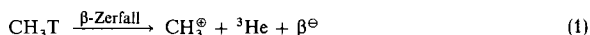
Es wurde weiter gefunden, daß nucleofuge Abgangsgruppen in 2-Stellung von 1-Amino-anthrachinonen in Gegenwart von Formaldehyd bzw. Formaldehyd/Aminen und Natriumdithionit als Reduktionsmittel glatt durch Hydroxymethyl- bzw. Aminomethylgruppen substituiert werden.

[*] Doz. Dr. K. Brederick und Dr. L. Banzhaf
 Institut und Lehrstuhl für Textilchemie der Universität
 7 Stuttgart-Wangen, Ulmer Straße 227

Gasförmige Carbonium-Ionen durch Zerfall tritierter Moleküle

Von Fulvio Cacace^[*]

Wenn ein kovalent an Kohlenstoff gebundenes Tritium-Atom β -zerfällt, wird das Tochter-Atom 3He schnell als neutrales Atom abgegeben, und es bleibt ein Carbonium-Ion, z. B. CH_3^+ , zurück^[1]:



Enthält das Ausgangsmolekül mindestens zwei radioaktive Atome, so entsteht ein markiertes Carbonium-Ion, dessen Reaktionen bequem verfolgt und dessen Produkte leicht identifiziert werden können. Der Zerfall tritium-markierter Verbindungen ist in den vergangenen Jahren häufig

[*] Dr. K. Bott
 Chemische Werke Hüls AG
 Gruppe Ib/Forschung
 437 Marl

[*] Prof. Dr. F. Cacace
 Laboratorio di Chimica Nucleare del CNR, Università di Roma
 I-00100 Rom (Italien)