

Hierbei zeigte sich, daß die Komplexe (5c) und (5d) Amine unterschiedlich stark zu adsorbieren vermögen, so daß z. B. auf diese Weise das stärker adsorbierte Pyridin von Diäthyl-, Triäthyl- und Tributylamin, sowie Diäthyl- von Tributylamin getrennt werden kann. Mit (5c) läßt sich darüberhinaus auch ein Triäthylamin/Tributylamin-Gemisch trennen.

Durch protonenhaltige Lösungsmittel (z. B. ein Gemisch aus Methanol/Benzol und verdünnter Essigsäure) kann die Säulenfüllung regeneriert werden. (5c) und (5d) eignen sich demnach als spezifische Adsorbentien. Mit Pyridin ließen sich experimentell ca. 90% der berechneten Kapazität erreichen.

Eingegangen am 13. März 1972 [Z 618]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchungen zur Kinetik von Festkörperreaktionen: Reaktionskonstanten erster und zweiter Art

Von Hermann Schmalzried^[*]

Mit einer thermogravimetrischen Technik wurde die Kinetik von Spinell- und Silicatbildungreaktionen studiert. Es ergibt sich in allen Fällen zunächst ein lineares Reaktionsgesetz in Analogie zu vielen Zundervorgängen. Die Deutung des Mechanismus der zugehörigen Geschwindigkeitsbestimmenden Phasengrenzreaktion ist heute noch nicht gesichert; es werden zumindest bei Spinellen Versetzungsbewegungen an der Phasengrenze fest/fest vermutet.

Das für den weiteren Verlauf der Reaktion gefundene parabolische Reaktionsgesetz kann für die Spinellbildung quantitativ durch entgegengesetzte Kationendiffusion im

Reaktionsprodukt gedeutet werden. Für die Bildung einfacher Orthosilicate liegen die Dinge komplizierter, da hier aufgrund unabhängig durchgeführter Diffusionsmessungen gefunden wurde, daß die Beweglichkeiten von Silicium-Ionen und Sauerstoff-Ionen in dieselbe Größenordnung fallen und erstaunlich hoch liegen [$D_{Si}(Zn_2SiO_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1300 °C); $D_O(Co_2SiO_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1300 °C)]. Diffusionsmessungen in Gläsern scheinen jedoch dieses Verhalten der Bestandteile der SiO_4 -Tetraeder zu bestätigen.

Falls die Ausgangsoxide ineinander löslich sind, treten in ihnen Transportvorgänge auf, die bei der Beurteilung der Gesamtkinetik zu berücksichtigen sind. Es werden darum Reaktionskonstanten erster und zweiter Art definiert und mathematisch zueinander in Beziehung gesetzt. Reaktionskonstanten erster Art beschreiben eine Festkörperreaktion, die von reinen Ausgangsoxiden ausgeht. Reaktionskonstanten zweiter Art beschreiben solche Festkörperreaktionen, bei welchen sich das einphasige Reaktionsprodukt aus seinen beiden gesättigten Nachbarphasen bildet.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 7. Februar 1972] [VB 335]

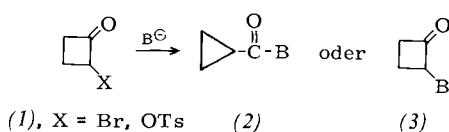
[*] Prof. Dr. H. Schmalzried
Institut für Theoretische Hüttenkunde der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld

RUNDSCHEAUF

Die vielseitige Verwendbarkeit von Organokupfer(I)-Verbindungen und Organocupraten in der organischen Synthese behandelt J. F. Normant in einer Übersicht. Beide Reagenzien sind häufig vorteilhafter einsetzbar als die üblichen Organometall-Verbindungen. Die Kondensationen mit Organokupfer(I)-Verbindungen $R-Cu$ erfordern z. T. die Verwendung aprotischer Lösungsmittel (DMF, DMSO), eines Salzes oder eines neutralen Komplexbildners (Phosphor, Thioäther, Pyridin). Die Homocuprate, R_2CuLi , sind – besonders für nucleophile Substitutionen von Halogenidderivaten – häufig den Organolithium-Verbindungen überlegen. In der Acetylenreihe müssen gemischte Cuprate, $RR'CuLi$, eingesetzt werden. [Organocopper(I) Compounds and Organocuprates in Synthesis. *Synthesis* 1972, 63–80; 142 Zitate]

[Rd 493 –M]

Kontraktionen des Cyclobutanrings, die ohne Beteiligung von Carboniumionen verlaufen, betrachten in einer Übersicht J. M. Conia und J. R. Salaun. Die Reaktion von 2-Brom (oder 2-Tosyloxy)-cyclobutanonen (1) mit nucleophilen Reagentien ist keine klassische Favorskii-Umlagerung, sondern als eine Art Semibenzil-Umlagerung anzu-



sehen. Je nach Reagens B^- erhält man Verbindung (2) und/oder (3). Diese besonders leicht, z. B. schon mit Was-