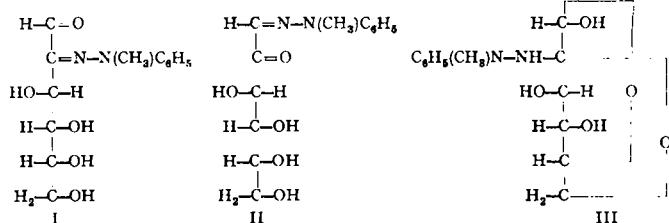


Thiosemicarbazid-Rest, am C₂ Methyl-phenylhydrazin tragen. Bei der Umsetzung mit Nitrit wurde wieder das oben beschriebene Osonhydrazon isoliert. Da III das bei der Osazon-Bildung aus Fruktose und Methyl-phenylhydrazin (Fruktose-methylphenylhydrazone + Methylphenylhydrazin = Fruktoson-methylphenylhydrazone + Methylanilin + NH₃) bisher nicht isolierte Zwischenprodukt darstellt, hat Verf. versucht, dieses



bisher hypothetische Zwischenprodukt direkt aus Zuckern unter den Bedingungen der Osazon-Bildung zu gewinnen. Es ist gelungen, aus Fruktose und p-Tolyl-d-isoglukosamin bei Einwirkung von 2 Mol Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter bestimmten Reaktionsbedingungen in mehr als 50 proz. Ausbeute das Fruktoson-methylphenylhydrazone kristallisiert zu isolieren. Man kann das zweite Mol Methyl-phenylhydrazin durch Chinon bzw. durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzen. Überraschenderweise erhält man bei Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf Glukose ebenfalls das Fruktoson-methyl-phenylhydrazone. Man muß erwägen, ob nicht stets die Osazon-Bildung aus Glukose bei Verwendung von Methyl-phenylhydrazin über dieses Fruktose-Derivat verläuft.

Ein ausführlicher Bericht wird an anderer Stelle gegeben werden.

Eingeg. am 3. Juli 1951

[A 371]

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium, TH. Stuttgart

am 22. Juni 1951

H. SCHÄFER, Stuttgart: *Neuere Untersuchungen zur Chemie der Elemente Niob und Tantal.*

Die Analyse von Nb₂O₅·Ta₂O₅-Proben geschieht indirekt. Man ermittelt das Gewicht der im Vakuum sublimierten Pentachloride und das der daraus gewonnenen Oxyde. Die Begleitelemente Ti und Sn werden hierbei, und auch beim präparativen Arbeiten, weitgehend über die leichtflüchtigen Tetrachloride abgetrennt. Ausgangspräparate mit z. B. 50% TiO₂ liefern nach einmaliger Trennung Endprodukte mit < 0,03% TiO₂.

Reines NbCl₅ schmilzt bei 204,7°, reines TaCl₅ bei 216,5°. NbCl₅ und TaCl₅ sind im flüssigen und im festen Zustand völlig mischbar. Diese Mischungen verhalten sich ideal.

NbCl₄ wird in braunen Nadeln erhalten, wenn NbCl₅ mit Nb, Fe, Al oder H₂ reduziert wird. Auch beim Umsatz von NbO₂ mit AlCl₃ oder NbCl₅ entsteht NbCl₄ neben AlOCl, bzw. NbOCl₃. Stets ist zu beachten, daß NbCl₄ leicht in NbCl₃ + NbCl₅-gas zerfällt. Dieser Zerfallsdruck wurde mit einer Taupunktsmethode gemessen.

TaCl₄ wird in großen braunschwarzen Kristallen bei der Einwirkung von TaCl₅-Dampf auf Al bei 400° gewonnen.

Niob und Tantal lassen sich dadurch trennen, daß man die Pentachloride partiell reduziert. Ein Arbeitsgang liefert Nb- oder Ta-Präparate mit ≥ 99% Reinheit. Ein weiterer Weg zur Niob-Tantal-Trennung besteht in der fraktionierten Auslaugung der Erdsäure niederschläge mit salzsaurer Oxalsäurelösung. Die hierbei als Bodenkörper vorliegende Erdsäure stellt eine Niob-Tantalsäure-Mischphase dar.

Auch die Pentoxyde Nb₂O₅ und Ta₂O₅ bilden Mischkristalle. Bei der Reduktion solcher Pentoxyd-Mischungen mit feuchtem Wasserstoff besteht der heterogene Bodenkörper aus einer (Nb, Ta)₂O₅- und einer (Nb, Ta)O₂-Mischphase.

Ausführlich werden die Ergebnisse in der Z. anorg. u. allgem. Chemie veröffentlicht.

H. S. [VB 301]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 7. Juni 1951

A. von ANTROPOFF, Uelzen: *Die Gasadsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken.*

J. GOUBEAU, Göttingen: *Die Hydrolyse von Halogeniden.*

Die Grundreaktion der partiellen Hydrolyse einer Gruppe von Halogeniden läßt sich aufteilen in eine primäre Anlagerung der Wasser-Moleköl an das positiv geladene Zentralatom des Halogenids unter gleichzeitiger Lockerung der Bindungen der Halogen- wie der Wasserstoffatome. Die Schwächung dieser Bindungen, die sehr beträchtlich wird, wenn unter Bildung eines Durchdringungskomplexes ein freies Elektronenpaar des Wassers in das Elektronensystem des Zentralatoms mit einbezogen wird, kann zum Platzwechsel eines Protons vom Sauerstoff zum Halogen führen, damit zu einer weiteren Schwächung der Bindung des Halogens an das Zentralatom und schließlich zur Loslösung von Halogenwasserstoff. An diese Substitutionsreaktion der Hydrolyse, die zu Hydroxyl-Gruppen führt, können sich unter zwischenmolekularer HCl bzw. H₂O-Abspaltung Kondensationsreaktionen anschließen unter Bildung höhermolekularer Verbindungen. Die Neigung einzelner Elemente zu derartigen Kondensationsreaktionen läuft parallel mit der Tendenz zur Bildung von Polysäuren. Als weitere Folgereaktionen können Dismutationen der primären Hydrolyseprodukte eintreten in Hydroxyd bzw. Oxyd einerseits und Halogenid andererseits, besonders dann, wenn das Zentralatom koordinativ ungesättigt ist.

Die an POCl₃, PCl₃, SiCl₄, SiF₄, BCl₃ und AlCl₃·O(C₂H₅)₂ durchgeführten Versuche wurden zur präparativen Darstellung der ersten Hydrolyseprodukte unternommen. Sie wurden mit Eis, mit kristallwasserhaltigen Salzen, mit Hydroxyden und wenn notwendig sogar mit Oxyden durchgeführt. Im letzteren Fall kann von Hydrolyse nur noch in einem weiten Sinn des Wortes gesprochen werden. Im einzelnen konnten folgende Verbindungen erhalten werden:

POCl₃ (gemeinsam mit *H. Schulz*): HPO₂Cl₂
 PCl₃ (gemeinsam mit *H. Schulz*): P(OH)₃, H₄P₂O₅, P₂O (wenig)
 SiCl₄ (gemeinsam mit *W. Warncke*¹): SiCl₃OH, Si₂OCl₆, Si₂OCl₅OH, Si₃O₂Cl₈ u. a.
 SiF₄ (gemeinsam mit *H. Grosse-Ruyken*²): Si₂OF₆, Si₃O₂F₈, (SiOF₂)_x
 BCl₃ (gemeinsam mit *H. Keller*³): B₂O₃, B₃O₂Cl₃
 AlCl₃·O(C₂H₅)₂ (gem. mit *H. Röhlfs*): AlCl₂OH · OR₂, [Al(OH₂)₆]_n, Cl₂OH, AlOCl. G. [VB 299]

GDCh-Ortsverband Münster

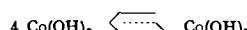
gemeinsam mit dem Chem. Kolloquium

am 18. Juni 1951

O. GLEMSE, Aachen: *Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und Oxyhydrate.*

Die Verbindungen der Systeme Metalloxyd/Wasser werden neu unterteilt: I. Hydroxyde, enthalten nach der Strukturanalyse die OH-Gruppe. II. Hydroxyhydrate, z. B. LiOH · H₂O Lithiumhydroxydmonohydrat. III. Oxydaquate, bestehen aus Oxyd + Wasser. Z. B. TiO₂ + xH₂O, Ti₂O₃ · xH₂O. IV. Oxyhydrate, echte Hydrate von Metalloxyden; allgem. Bezeichnung von Verbindungen der Bruttoformel Me_xO_y · zH₂O, wenn über die Wasserbindung nichts ausgesagt werden soll. Beim System TiO₂/H₂O wird durch dielektrische Messungen und Aufnahme isobarer Abbaukurven übereinstimmend festgestellt, daß TiO₂ + H₂O vorliegt, die Präparate demnach als Oxydaquate bezeichnet werden müssen. Ebenso verhalten sich Präparate der Systeme ThO₂/H₂O und MnO₂/H₂O. Die braunen Niederschläge, die aus Eisen(III)-salz-Lösungen mit Ammoniak oder Alkalilauge gefällt werden, sind nach Elektronenbeugungsaufnahmen und dielektrischen Messungen als Oxydaquate zu betrachten. Die Formulierung Fe(OH)₃ ist nicht richtig.

Zahlreiche Untersuchungen über Hydroxyde mit Einfach- und Doppelschichtengittern (nach *Feitknecht*) werden angeführt. Das blaue Kobalt(II)-hydroxyd tritt im Doppelschichtengitter nach dem PbJ₂-Typ auf. Seine Konstitutionsformel ist



die Hauptschichten entsprechen Co(OH)_2 , die ungeordnet eingelagerten Zwischenschichten Co(OH)_2 . Hingegen kristallisiert rosafarbenes Kobalt(II)-hydroxyd im Einfachschichtengitter des gleichen Typs. Aus dem blauen Hydroxyd wird durch Luftoxydation grünes Kobalt(II, III)-hydroxyd.



mit Doppelschichtengitter nach dem CdCl₂-Typ in topochemischer Reaktion gewonnen. Ihm entspricht in der Struktur schwarzblaues Nickel (II, III)-hydroxyd $4 \text{Ni(OH)}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{NiOOH}$. Weitere Nickelhydroxyde mit Doppelschichtengitter sind $4 \text{NiOOH} \xrightleftharpoons{\quad} \text{NiOOH}$ und $3 \text{NiOOH} \xrightleftharpoons{\quad} \text{NiOOH}$, letzteres leitet sich vom PbJ₂-Typ, letzteres vom CdCl₂-Typ ab. Während man beim Eisen-Doppelschichtengitter noch nicht mit Sicherheit gefunden hat, lassen sich beim Mangan die bekannten Mangan(II)-manganite als $4 \text{MnO}_2 \xrightleftharpoons{\quad} \text{Mn(OH)}_2$ mit Doppelschichtengitter nach dem PbJ₂-Typ formulieren (*Feitknecht*).

Niedere Hydroxyde des Molybdäns und Wolframs erhält man durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Oxyde bzw. Hydroxyde des gen. Metalles. Aus MoO₃ entstehen so nacheinander die genotypischen Verbindungen: Blaues $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, blaues $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, bordeauxrotes $\text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_8$ und olivgrünes $\text{MoO}(\text{OH})_2$. Durch thermische Zersetzung geht $\text{MoO}(\text{OH})_2$ unter H₂-Abspaltung in $\text{Mo}_6\text{O}_7(\text{OH})_8$ über. Aus $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind noch blaues, krist. $\text{MoO}_{2.40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und blaues, krist. $\text{Mo}_8\text{O}_{18}(\text{OH})_{16}$ zu gewinnen. Auch amorphe Präparate, z. B. $\text{Mo}_{0.23} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_{2.75} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{Mo}_3\text{O}_9]$ werden als Hydroxyde betrachtet, da sie das Wasser konstitutiv gebunden enthalten.

¹ Vgl. *J. Goubeau u. R. Warncke*, Z. anorg. Chem. 259, 109 [1949].

² Vgl. *J. Goubeau u. H. Grosse-Ruyken*, ebenda 264, 230 [1951].

³ Vgl. *J. Goubeau u. H. Keller*, ebenda 265, 73 [1951].