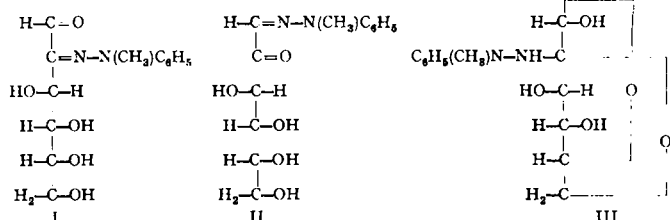


Thiosemicarbazid-Rest, am C<sub>2</sub> Methyl-phenylhydrazin tragen. Bei der Umsetzung mit Nitrit wurde wieder das oben beschriebene Osazonhydrazon isoliert. Da III das bei der Osazon-Bildung aus Fruktose und Methyl-phenylhydrazin (Fruktose-methylphenylhydrazon + Methylphenylhydrazin = Fruktoson-methylphenylhydrazon + Methylanilin + NH<sub>3</sub>) 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-isoglucosamin bei Einwirkung von 2 Mol Methyl-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unter bestimmten Reaktionsbedingungen in mehr als 50proz. Ausbeute das Fruktoson-methylphenylhydrazon kristallisiert zu isolieren. Man kann das zweite Mol Methyl-phenylhydrazin durch Chinon bzw. durch Wasserstoffsperoxyd ersetzen. Überraschenderweise erhält man bei Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf Glukose ebenfalls das Fruktoson-methyl-phenylhydrazon. 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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% TiO<sub>2</sub> liefern nach einmaliger Trennung Endprodukte mit < 0,03% TiO<sub>2</sub>.

Reines NbCl<sub>5</sub> schmilzt bei 204,7°, reines TaCl<sub>5</sub> bei 216,5°. NbCl<sub>5</sub> und TaCl<sub>5</sub> sind im flüssigen und im festen Zustand völlig mischbar. Diese Mischungen verhalten sich ideal.

NbCl<sub>5</sub> wird in braunen Nadeln erhalten, wenn NbCl<sub>5</sub> mit Nb, Fe, Al oder H<sub>2</sub> reduziert wird. Auch beim Umsatz von NbO<sub>2</sub> mit AlCl<sub>3</sub> oder NbCl<sub>5</sub> entsteht NbCl<sub>5</sub> neben AlOCl<sub>3</sub> bzw. NbOCl<sub>3</sub>. Stets ist zu beachten, daß NbCl<sub>5</sub> leicht in NbCl<sub>3</sub> + NbCl<sub>5(gas)</sub> zerfällt. Dieser Zerfallsdruck wurde mit einer Taupunktmethode gemessen.

TaCl<sub>5</sub> wird in großen braunschwarzen Kristallen bei der Einwirkung von TaCl<sub>5</sub>-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 Erdsäureniederschläge mit salzsaurer Oxalsäurelösung. Die hierbei als Bodenkörper vorliegende Erdsäure stellt eine Niob-Tantalsäure-Mischphase dar.

Auch die Pentoxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bilden Mischkristalle. Bei der Reduktion solcher Pentoxid-Mischungen mit feuchtem Wasserstoff besteht der heterogene Bodenkörper aus einer (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und einer (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Wassermolekel 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 Lösung von Halogenwasserstoff. An diese Substitutionsreaktion der Hydrolyse, die zu Hydroxyl-Gruppen führt, können sich unter zwischenmolekularer HCl bzw. H<sub>2</sub>O-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 POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub> und AlCl<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 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:

POCl<sub>3</sub> (gemeinsam mit H. Schulz): HPO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 PCl<sub>3</sub> (gemeinsam mit H. Schulz): P(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>4</sub>O (wenig)  
 SiCl<sub>4</sub> (gemeinsam mit W. Warncke<sup>1</sup>): SiCl<sub>3</sub>OH, Si<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>OH, Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. a.  
 SiF<sub>4</sub> (gemeinsam mit H. Grosse-Ruyken<sup>2</sup>): Si<sub>2</sub>OF<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F<sub>8</sub>, (SiOF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>  
 BCl<sub>3</sub> (gemeinsam mit H. Keller<sup>3</sup>): B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 AlCl<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (gem. mit H. Rohlf<sup>3</sup>): AlCl<sub>2</sub>OH·OR<sub>2</sub>, [Al(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>OH, AlOCl. G. [VB 299]

### GDCh-Ortsverband Münster

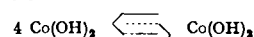
gemeinsam mit dem Chem. Kolloquium

am 18. Juni 1951

O. GLEMSER, Aachen: *Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und Oxydhydrate.*

Die Verbindungen der Systeme Metalloxyd/Wasser werden neu unterteilt: I. Hydroxyde, enthalten nach der Strukturanalyse die OH-Gruppe. II. Hydroxydhydrate, z. B. LiOH·H<sub>2</sub>O Lithiumhydroxydmonohydrat. III. Oxydaquate, bestehen aus Oxyd + Wasser. Z. B. TiO<sub>2</sub> + xH<sub>2</sub>O, Titanioxydaquat. IV. Oxydhydrate, echte Hydrate von Metalloxyden; allgem. Bezeichnung von Verbindungen der Bruttoformel Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>·zH<sub>2</sub>O, wenn über die Wasserbindung nichts ausgesagt werden soll. Beim System TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wird durch dielektrische Messungen und Aufnahme isobarer Abbaukurven übereinstimmend festgestellt, daß TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O vorliegt, die Präparate demnach als Oxydaquate bezeichnet werden müssen. Ebenso verhalten sich Präparate der Systeme ThO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und MnO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. 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)<sub>3</sub> 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 PbJ<sub>2</sub>-Typ auf. Seine Konstitutionsformel ist



die Hauptschichten entsprechen Co(OH)<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array}$  die ungeordnet eingelagerten Zwischenschichten  $\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array}$  Co(OH)<sub>2</sub>. 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 CdCl<sub>2</sub>-Typ in topochemischer Reaktion gewonnen. Ihm entspricht in der Struktur schwarzblaues Nickel(II, III)-hydroxyd  $4 \text{Ni}(\text{OH})_2 \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \text{NiOOH}$ . Weitere Nickelhydroxyde mit Doppelschichtengitter sind  $4 \text{NiOOH} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \text{NiOOH}$  und  $3 \text{NiOOH} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \text{NiOOH}$ , ersteres leitet sich vom PbJ<sub>2</sub>-Typ, letzteres vom CdCl<sub>2</sub>-Typ ab. Während man beim Eisen Doppelschichtengitter noch nicht mit Sicherheit gefunden hat, lassen sich beim Mangan die bekannten Mangan(II)-manganite als  $4 \text{MnO}_2 \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \text{Mn}(\text{OH})_2$  mit Doppelschichtengitter nach dem PbJ<sub>2</sub>-Typ formulieren (Feitknecht).

Niedere Hydroxyde des Molybdäns und Wolframs erhält man durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Oxyde bzw. Hydroxyde des gen. Metalles. Aus MoO<sub>3</sub> entstehen so nacheinander die genotypischen Verbindungen: Blaues Mo<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, blaues Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, bordeauxrotes Mo<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>8</sub> und olivgrünes MoO(OH)<sub>2</sub>. Durch thermische Zersetzung geht MoO(OH)<sub>2</sub> unter H<sub>2</sub>-Abspaltung in Mo<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>8</sub> über. Aus MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O sind noch blaues, krist. Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O und blaues, krist. Mo<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>8</sub> zu gewinnen. Auch amorphe Präparate, z. B. Mo<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·xH<sub>2</sub>O, MoO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O und H[Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] werden als Hydroxyde betrachtet, da sie das Wasser konstitutiv gebunden enthalten.

<sup>1</sup>) Vgl. J. Goubeau u. R. Warncke, Z. anorg. Chem. 259, 109 [1949].

<sup>2</sup>) Vgl. J. Goubeau u. H. Grosse-Ruyken, ebenda 264, 230 [1951].

<sup>3</sup>) Vgl. J. Goubeau u. H. Keller, ebenda 265, 73 [1951].