

einem mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbaren Chromogen oxidiert wird. In einem Fall benutzt man verdünntes Wasserstoffperoxid, im anderen eine gepufferte Chloraminlösung. Während der Ablauf der Peroxidoxidation von Hydroxyprolin geklärt ist, hat man bisher noch keine Kenntnis über die Vorgänge während einer Chloraminoxidation.

Beide Reaktionen scheinen sich jedoch zu unterscheiden: Bei der Peroxid-Methode muß man das überschüssige Oxidationsmittel vor der Farbentwicklung durch Erhitzen vollständig entfernen. Beim Chloramin soll dies nach der Vorschrift durch Ansäuern des Reaktionsgemisches erreicht werden. Wir fanden jedoch, daß das Chloramin auch nach dem Ansäuern noch fast völlig unverändert vorliegt und demnach die Bestimmung nicht stören kann. Bei einer Chloraminoxidation können also nicht die gleichen Bedingungen wie während einer Peroxidoxidation herrschen. Bestätigt wird dies auch durch die Beobachtung, daß schon durch Oxidation weniger µg Hydroxyprolin mit Peroxid wasserdampf-flüchtige, mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbare Produkte entstehen, während man bei einer Chloraminoxidation etwa die hundertfache Menge Hydroxyprolin braucht, um das gleiche Resultat zu erhalten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Nachweis von Pyrrol, dem Endprodukt der Peroxidoxidation, mit einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. Oxidiert man Hydroxyprolin mit Peroxid, so genügen schon wenige µg, um nach der Wasserdampfdestillation eine milchige Trübung in der HgCl₂-Vorlage hervorzurufen, während bei einer Chloraminoxidation dafür mehr als die zwanzigfache Menge Hydroxyprolin eingesetzt werden muß. Nach der Oxidation mit Chloramin lassen sich dünn-schichtchromatographisch einige Oxidationsprodukte nachweisen, von denen jedoch keines mit der bei der Peroxidoxidation gebildeten, aus der Reaktionslösung leicht isolierbaren Pyrrolcarbonsäure identisch ist.

Aus den bisherigen Versuchen kann man schließen, daß die Chloraminoxidation von Hydroxyprolin anders als die Peroxidoxidation verläuft.

[*] Dr. W. Arneth
Bundesanstalt für Fleischforschung,
Institut für Chemie und Physik
865 Kulmbach, Blaich 4

Radiochemische Untersuchungen der Hochenergiekernspaltung des Tantals

Von B. Neidhart, R. U. Trabitzzsch und K. Bächmann (Vortr.)^[*]

Tantal wurde mit hochenergetischen Protonen (19 GeV und 600 MeV) beschossen und Wirkungsquerschnitte (σ) sowie Reichweiten (R) von Lanthanoiden, Rb, Sr, Y und Zr mit radiochemischen Methoden bestimmt. Aus den Wirkungsquerschnitten wurden Massenausbeutekurven konstruiert. Bei 600 MeV liegen die σ -Werte der Produkte mit atomaren Masseneinheiten (Dalton) von 82–88 bei ≈ 0.5 mb, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte auf etwa 6 mb ansteigen. Im Bereich der Lanthanoiden beobachtet man für 600 MeV einen steilen Anstieg der σ -Werte von ≈ 0.4 mb bis 70 mb mit steigender Massenzahl, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte bis zu atomaren Masseneinheiten von 165 mit ≈ 18 mb annähernd konstant bleiben und erst oberhalb dieser Massenzahl ansteigen.

Eingehend untersucht wurde die Verteilung der Rb-Isotope; dabei zeigte sich, daß bevorzugt neutronenarme Produkte entstehen. Das Maximum dieser Verteilungskurve liegt bei ≈ 83 Dalton für 600 MeV und bei ≈ 82.5 Dalton für 19 GeV.

Ein Vergleich der Reichweiten von Rb-Isotopen bei 600 MeV ($R \approx 8$ mg/cm²) und 19 GeV ($R \approx 3$ mg/cm²) ergibt, daß bei der niedrigen Protonenenergie die Produkte eine doppelt so große Reichweite wie bei der hohen Protonenenergie ha-

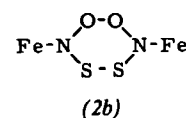
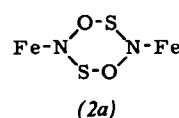
ben. Bei den Lanthanoiden liegen die Reichweiten niedriger als bei Rubidium und sind wesentlich weniger energieabhängig.

[*] Dipl.-Ing. B. Neidhart, Dipl.-Ing. R. U. Trabitzzsch und Dr. K. Bächmann
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Über die Struktur des Reaktionsproduktes von [Fe(CN)₅NO]²⁻ mit S²⁻-Ionen

Von E. J. Baran (Vortr.) und A. Müller^[*]

Obwohl die Reaktion zwischen Pentacyanonitrosylferrat(2-) und Sulfid-Ionen („Gmelin-Reaktion“) allgemein als wichtige Nachweisreaktion auf Schwefel bekannt ist, gibt es keine eindeutigen Beweise für die Struktur des rotviolettten Reaktionsproduktes, dessen Anion fast durchweg als Pentacyanomonothionitferrat(II)-Ion [Fe(CN)₅NOS]⁴⁻ (1) formuliert wird. Wir haben uns mit spektroskopischen Untersuchungen des Festkörpers, der bei der Reaktion im Methanol entsteht, beschäftigt. Die mit Modellrechnungen unter Annahme sinnvoller Kraftkonstanten für (1) erhaltenen Frequenzen sind jedoch mit dem gemessenen Schwingungsspektrum nicht vereinbar. Dieses Spektrum deutet darauf hin, daß es sich beim Reaktionsprodukt wahrscheinlich um eine dimere Verbindung Na₈[Fe(CN)₅NCS]₂ · 4 H₂O (2) handelt. Die Frage, ob dabei die Gruppierung (2a) oder (2b)



vorliegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Auch frühere kinetische Messungen können mit einer Dimerisierung vereinbart werden.

(2) ist analysenrein und röntgenamorph. Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (in cm⁻¹): 3400 = $\nu(\text{OH})$, 1620 = $\delta(\text{HOH})$, 2050 = $\nu(\text{CN})$, 672 und 655 = $\delta(\text{CN})$, 435 = $\nu(\text{FeC})$, 1140, 1005, 962 und 575 = Ring-schwingungen(?). Aufgrund des Mössbauer-Spektrums der ⁵⁷Fe-Kerne konnte das Vorliegen von zwei oder mehr nichtäquivalenten Eisenatomen ausgeschlossen werden. Das Spektrum ähnelt erwartungsgemäß dem des Na₄[Fe(CN)₅NO₂] (3). Hieraus folgt, daß die π -Rückbindungsstärke $\text{Fe} \frac{\sigma}{\pi} \text{L}$ in (2) und (3) annähernd gleich sein sollte.

Das Elektronenspektrum des Festkörpers zeigt eine starke Bande bei 580 nm, die für die charakteristische Farbe verantwortlich ist, und zwei schwächere bei 390 und 305 nm. Da das Elektronenspektrum der wäßrigen Lösung mit dem des Festkörpers nicht identisch ist, liegt möglicherweise in Lösung eine andere Spezies vor.

Bei der Reaktion von [Fe(CN)₅NO]²⁻ mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen (z.B. Thioacetamid und Thioharnstoff) treten sehr ähnliche Farbreaktionen wie bei der „Gmelin-Reaktion“ auf. Die spektroskopische Untersuchung der festen Reaktionsprodukte ergab jedoch, daß keine verwandten Verbindungen entstehen.

[*] Dr. E. J. Baran (Alexander-v.-Humboldt-Stipendiat) und Doz. Dr. A. Müller
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Ligandenrückstoß in Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III} und die Gewinnung von praktisch trägerfreiem ³⁶Cl

Von R. Bell (Vortr.) und G. Stöcklin^[*]

An kristallinen Komplexverbindungen des Typs K₂[ReX₆] und K₃[RhCl₆] wurden die chemischen Folgen von (n, γ)- und (n, 2n)-Prozessen am Halogen-Liganden (X = F, Cl, Br,