

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  $\mu\text{g}$  Hydroxyprolin mit Peroxid wasser dampf-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  $\mu\text{g}$ , um nach der Wasserdampfdestillation eine milchige Trübung in der  $\text{HgCl}_2$ -Vorlage hervorzurufen, während bei einer Chloraminoxidation dafür mehr als die zwanzigfache Menge Hydroxyprolin eingesetzt werden muß. Nach der Oxidation mit Chloramin lassen sich dünnenschichtchromatographisch 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 Hochenergiereaktion des Tantals

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

Tantal wurde mit hochenergetischen Protonen (19 GeV und 600 MeV) beschossen und Wirkungsquerschnitte ( $\sigma$ ) 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  $\sigma$ -Werte der Produkte mit atomaren Masseneinheiten (Dalton) von 82–88 bei  $\approx 0.5 \text{ mb}$ , 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  $\sigma$ -Werte von  $\approx 0.4 \text{ mb}$  bis 70 mb mit steigender Massenzahl, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte bis zu atomaren Masseneinheiten von 165 mit  $\approx 18 \text{ mb}$  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  $\approx 83$  Dalton für 600 MeV und bei  $\approx 82.5$  Dalton für 19 GeV.

Ein Vergleich der Reichweiten von Rb-Isotopen bei 600 MeV ( $R \approx 8 \text{ mg/cm}^2$ ) und 19 GeV ( $R \approx 3 \text{ mg/cm}^2$ ) ergibt, daß bei der niedrigen Protonenenergie die Produkte eine doppelt so große Reichweite wie bei der hohen Protonenenergie ha-

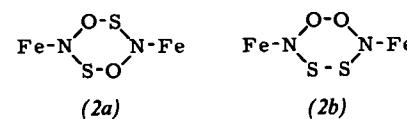
ben. Bei den Lanthanoiden liegen die Reichweiten niedriger als bei Rubidium und sind wesentlich weniger energieabhängig.

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

### Über die Struktur des Reaktionsproduktes von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ mit $\text{S}^{2-}$ -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 rotvioletten Reaktionsproduktes, dessen Anion fast durchweg als Pentacyano-monothionitrosylferrat(II)-Ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{2-}$  (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  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NCS}]_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (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  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3400 = \nu(\text{OH})$ ,  $1620 = \delta(\text{HOH})$ ,  $2050 = \nu(\text{CN})$ ,  $672$  und  $655 = \delta(\text{CN})$ ,  $435 = \nu(\text{FeC})$ ,  $1140$ ,  $1005$ ,  $962$  und  $575 =$  Ringschwingungen(?). Aufgrund des Mössbauer-Spektrums der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne konnte das Vorliegen von zwei oder mehr nichtäquivalenten Eisenatomen ausgeschlossen werden. Das Spektrum ähnelt erwartungsgemäß dem des  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  (3). Hieraus folgt, daß die  $\pi$ -Rückbindungsstärke  $\text{Fe} \frac{\sigma}{\pi}$ , L in (2) und (3) annähernd gleich sein sollte.

Das Elektronenspektrum des Festkörpers zeigt eine starke Bande bei  $580 \text{ nm}$ , die für die charakteristische Farbe verantwortlich ist, und zwei schwächere bei  $390$  und  $305 \text{ nm}$ . 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  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  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 $\text{Re}^{IV}$ und $\text{Rh}^{III}$ und die Gewinnung von praktisch trägerfreiem $^{36}\text{Cl}$

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

An kristallinen Komplexverbindungen des Typs  $\text{K}_2[\text{ReX}_6]$  und  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  wurden die chemischen Folgen von (n,  $\gamma$ )- und (n,  $2n$ )-Prozessen am Halogen-Liganden ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ,