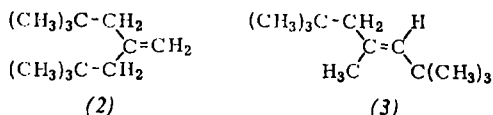
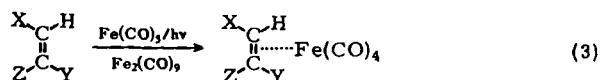


Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und tert.-Butylbromid erhält man photochemisch Isobutylen, das dabei überwiegend in die Trimeren (2) und (3) übergeht.

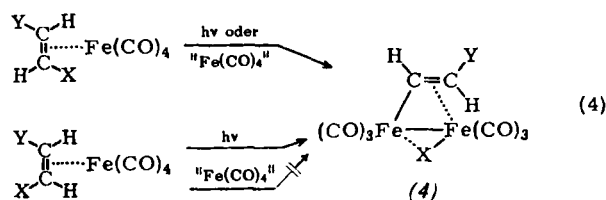


Belichtung von Bromotricarbonyl-2-methylallyl-eisen oder Tricarbonyl(trimethylenmethyl)eisen in tert.-Butylbromid und Isobutylen ergibt praktisch ausschließlich (2) und (3). Halogenäthylene liefern nach Gl. (3) die entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe.



X = F, Cl, Br, J; Y = H, Cl, Br, J; Z = H, Cl, Br, J

Nach IR-Untersuchungen sind die olefinischen Liganden in den trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen normalerweise äquatorial angeordnet, scheinen jedoch in den trans-1,2-Dihalogenäthylen-Komplexen axiale Positionen einzunehmen. In diesen Verbindungen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung besonders reaktiv (vgl. z. B. Schema (4)).



X = Cl, Br, J; Y = F, Cl, Br, J

Mit Alkoholen bildet (4) Tetracarbonyleisen-Komplexe der Acrylsäureester, in Essigsäure entsteht Tetracarbonyl-2-buten-1,4-dion-1,4-dyleisen. Beide Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über einen instabilen Acetylenkomplex.

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. F.-W. Grevels und J. C. Hogan, Ph. D. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

Quantitative Bestimmung von Verunreinigungen in Borcarbid durch Neutronenaktivierungsanalyse

Von W. Gückel (Vortr.) und H.-J. Born[*]

Bei Verwendung von Borcarbid in der Reaktortechnologie sollen Art und Menge der enthaltenen Verunreinigungen genau bekannt sein. Chemische Methoden der Spurenanalyse und spektralanalytische Methoden sind wegen der großen chemischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit des Borcarbids kaum durchführbar. Die Aktivierungsanalyse dagegen bietet den Vorteil eines zerstörungsfreien und empfindlichen Verfahrens. Allerdings bereitet der große Einfangsquerschnitt des Bors für thermische Neutronen erhebliche Schwierigkeiten bei der Aktivierung und der quantitativen Auswertung.

Die erste von drei näher untersuchten Aktivierungsmethoden benutzt nur Kernreaktionen, die durch schnelle Neutronen ausgelöst werden. Dadurch wird die durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen hervorgerufene inhomogene Aktivierung der Probe vermieden. Weil dabei meist kurzlebige Nuklide entstehen, wurden diese Untersuchungen an der schnellen Rohrpost des Forschungsreaktors München

durchgeführt. Die auf diese Weise erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten erwiesen sich leider als verhältnismäßig gering.

Bei der zweiten Methode werden praktisch nur die Oberflächen der Proben durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen aktiviert. Selbstabsorptionseffekte werden durch einen Korrekturfaktor kompensiert. Mit dieser Methode konnten gute Empfindlichkeiten erreicht werden. Sie hat allerdings den Nachteil, daß dabei aus der Beschaffenheit der Oberflächenschicht auf die ganze Probe geschlossen werden muß.

Die dritte Methode vermeidet die inhomogene Aktivierung durch thermische Neutronen durch Bestrahlung hinter einem Cadmiumfilter. Die durch Resonanzneutronen ausgelösten (n,γ)-Aktivierungen sind in kleinen Proben praktisch homogen. Auf diese Weise erfaßt man die Verunreinigungen im gesamten Volumen der Probe, die Nachweisempfindlichkeiten sind aber geringer als bei der Oberflächenaktivierung.

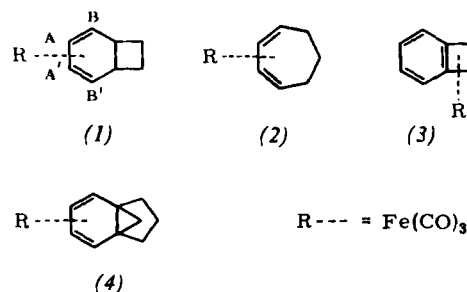
Der Spurengehalt (ppm-Bereich) an Na, Al, Si, Sc, V, Mn, Cr, Fe, Co und As wurde quantitativ bestimmt. In einigen durch mehrfaches Zonenschmelzen gereinigten Borcarbidproben ließen sich noch geringste Mengen (ppb-Bereich) von Na, Sc, Mn und Co nachweisen.

[*] W. Gückel und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching bei München

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Olefin-Tricarbonyleisen-Komplexen

Von H. Günther (Vortr.) und R. Wenzl[*]

Die ^1H -NMR-Spektren der Tricarbonyleisen-Komplexe von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (1), 1,3-Cycloheptadien (2), Benzo-cyclobutadien (3) und Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien (4) sind analysiert worden. Die Protonen im ungesättig-



ten Teil der Verbindungen geben zu Spektren vom AA'BB'-Typ Anlaß, die durch weitreichende Kopplungen mit Protonen an gesättigten C-Atomen gestört sind, sich jedoch ohne Schwierigkeiten berechnen lassen (Tabelle).

Tabelle. τ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) der olefinischen Protonen in (1)–(4)

	$\tau_{A,A'}$	$\tau_{B,B'}$	J_{AB}	$J_{AB'}$	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$
(1)	5.06	6.92	6.59	1.62	4.23	0.20
(2)	5.25	7.34	7.61	1.13	4.83	0.44
(3)	5.51	6.62	6.77	1.50	4.06	~0
(4)	3.42 [a]	3.56 [a]	8.61	0.68	6.77	1.57

[a] Zuordnung nicht gesichert.

In den Diensystemen von (1) und (2) nehmen die vicinalen Kopplungskonstanten gegenüber den vergleichbaren Werten in den freien Olefinen ab. Für J_{AB} läßt sich die Änderung nach der Beziehung^[1]

$$3J = -35.10 R_{\mu} + 56.65$$

durch die Verlängerung des C—C-Abstandes $R_{v,u}$ im Komplex erklären. Für $J_{AA'}$ versagt diese Korrelation jedoch. Demnach müssen andere Faktoren wie Änderungen der Valenz- und Diederwinkel sowie ein Substituenten-Effekt der $Fe(CO)_3$ -Gruppe wirksam sein. Die von cyclischen Olefinen bekannte Abhängigkeit der 3J -Werte von der Ringgröße bestätigt sich in den Komplexen.

In (3) zeigen die 3J -Werte im sechsgliedrigen Ring eine beträchtlich größere Alternation als im Benzo-cyclobuten ($J_{AB} = 8.61$, $J_{AA'} = 6.77$ gegenüber $J_{AB} = 7.36$, $J_{AA'} = 7.78$ Hz), in dem etwa vergleichbare Spannungseffekte vorliegen. Es kann danach auf eine partielle Fixierung der Bindung im sechsgliedrigen Ring von (3) geschlossen werden. Auch die Beträge der weitreichenden Kopplungskonstanten ($J_{AB'} = 0.68$, $J_{BB'} = 1.57$ Hz) unterstützen diese Deutung. Dagegen führt in dem von H. Klose analysierten $Fe(CO)_3$ -Komplex des Anthracens^[2] die Komplexbildung offenbar zur Isolierung eines Diensystems. Die NMR-Parameter im nicht komplexierten Molekülteil ähneln denen im Naphthalin.

Der von W. Bleck analysierte Norcaradien-Komplex (4)^[3] zeigt „normale“ Werte für die H,H-Kopplungskonstanten, die den Liganden als Olefin ausweisen. Dagegen liegen im entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplex offenbar besondere Bindungsverhältnisse vor, da hier auch der dreigliedrige Ring an der Komplexbildung teilhaben muß.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Günther und Dr. R. Wenzl
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[1] J. B. Pawliczek u. H. Günther, Tetrahedron, im Druck.

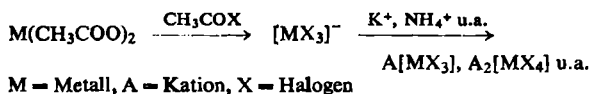
[2] H. Klose u. H. Günther, unveröffentlicht.

[3] W. Bleck, Dissertation, Universität Köln 1969.

Zur homogenen Fällung von Halogenometallaten aus wasserfreier Essigsäure

Von H. D. Hardt (Vortr.), M. Fleischer und G. Streit^[*]

Zahlreiche Schwermetalle lassen sich aus Eisessiglösungen z. B. nach



als Halogenometallate fällen, wobei eine konduktometrische Kontrolle es erlaubt, die Bedingungen für aufeinanderfolgende Fällungen und/oder heterogene Umwandlungen der Primärfällung festzulegen. Aus Lösungen von Trichlorocobaltat(II) fällt beispielsweise zuerst $NR_4[CoCl_3]$, $R = CH_3$, welches sich auf weiteren NR_4^+ -Zusatz umwandelt zu $(NR_4)_2[CoCl_4]$ (beide Verbindungen mit tetraedrischem Kristallfeld).

Die Fällung mit Ammoniumionen liefert hingegen nach einer Primärfällung von $NH_4[CoCl_3]$ (blau, oktaedrisches Kristallfeld, hexagonal: $a = 6.97 \text{ \AA}$, $c = 6.02 \text{ \AA}$) sofort das Penta-chlorocobaltat, dessen tetraedrische Koordination sich aus dem Remissionsspektrum ableitet und das daher sinnvoll als $NH_4^+ \cdot (NH_4)_2[CoCl_4] \cdot Cl^-$ zu schreiben wäre. Es zersetzt sich thermisch bei $150^\circ C$ zu $NH_4[CoCl_3]$, das bei $205^\circ C$ in $CoCl_2$ übergeht.

Das Verfahren gestattet die Darstellung thermisch labiler Doppelsalze und liefert z. B. das farblose Tetramethylammonium-trichlorochromat(II), $NR_4[CrCl_3]$.

Ohne den Alkalizusatz werden im allgemeinen Essigsäuresolvate der entsprechenden Halogenide, z. B. $CoCl_2 \cdot 1/2 CH_3COOH$ und $CrCl_2 \cdot 3/2 CH_3COOH$ erhalten, wobei im Falle der Chrom(II)-halogenide das dimere, mit $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2CH_3COOH$ strukturell identische Solvat $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2CH_3COOH$ entsteht^[1].

Während das Chlorochromat(III)-Ion in Essigsäurelösung eine charakteristische Aufspaltung seines $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ -

Übergangs zeigt, die auf eine C_{4v} -Symmetrie hinweist, fehlt diese Aufspaltung bei den Remissionsspektren der aus solchen Lösungen gefällten Pentahalo-chromate(III), z. B. $(NR_4)_2[CrCl_5] \cdot CH_3COOH$. Ihre Struktur sollte daher durch nahezu reguläre oktaedrische Kristallfelder und wahrscheinlich durch verkettete $[CrX_6]$ -Einheiten gekennzeichnet sein.

Durch Vergleich der Debyeogramme der Primärfällungen im Reaktionsmedium mit denen der trockenen Proben kann entschieden werden, ob Essigsäuresolvate auftreten oder nicht. Während die Alkalimetallhalogenometallate (z. B. $K[CoCl_3]$, $NH_4^+ \cdot (NH_4)_2[CoCl_4] \cdot Cl^-$) im allgemeinen solvolfrei ausfallen, treten Essigsäuresolvate der Pentahalo-chromate(III) auf, wenn sie als Salze organischer Stickstoffbasen gefällt werden. Die bei 500–550 nm liegende Absorption des $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ -Übergangs erfährt eine systematische Rotverschiebung in Abhängigkeit vom Kation in der Reihe $K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ = (NR_4)^+$.

[*] Prof. Dr. H. D. Hardt, M. Fleischer und G. Streit
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] H. D. Hardt u. G. Streit, Naturwissenschaften 55, 443 (1968).

Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe aus Extrakten und Destillaten bituminöser Schiefer

Von W. Heller^[*]

Der Posidonienschiefer Schwabens hat immer wieder das Interesse wegen seines wenn auch geringen Bitumengehalts erregt: kommt es doch häufig an Stellen, an denen das Schiefermaterial oberflächennah ansteht, zu kleinen Schmelzbränden, wenn auf den Feldern Feuer entfacht werden. Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammensetzung der bituminösen Substanz bieten. Es wurden die Fette [Triglyceride (Neutralfette), Fettsäureester und freie Fettsäuren] und Kohlenwasserstoffe erfaßt. Die Fettsäuren liegen auch im schonend extrahierten Bitumen im wesentlichen als freie Fettsäuren vor, jedoch nur in sehr geringer Menge. Es kommen aber auch Triglyceride vor, die über Neutralfettbestimmungsmethoden nachgewiesen wurden. Es handelt sich hier vornehmlich um C_4 - bis C_8 -Fettsäuren; Ester langkettiger Fettsäuren fehlen. Zum Nachweis der einzelnen Fettfraktionen sind Mikromethoden erforderlich.

Die Gaschromatogramme der Posidonienschieferextrakte lassen deutlich erkennen, daß C_{15} - und C_{17} -n-Kohlenwasserstoffe überwiegen. Diese lassen sich mit Sicherheit auf die entsprechenden physiologisch wichtigen Fettsäuren, die im Sediment decarboxyliert wurden, zurückführen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man bei der gaschromatographischen Untersuchung mancher Erdöle. Auffällig ist noch das hohe C_5 -Signal. Es dürfte sich mit hinreichender Wahrscheinlichkeit auf Kohlenhydrate zurückführen lassen.

Bei den Aromaten finden sich sowohl Benzol und seine Derivate, insbesondere Toluol, als auch mehrkernige Aromaten, u. a. Anthracen, Benzpyren, Phenanthren und Pyren. Mengemäßig treten die Aromaten jedoch erheblich gegenüber den n-Kohlenwasserstoffen zurück.

[*] Dr. W. Heller
Chirurgische Klinik der Universität
74 Tübingen, Calwer Straße 7

Über Eigenschaften der Si—Si-Bindung

Von E. Hengge^[*]

Die Si—Si-Bindung ist bekanntlich nicht imstande, Doppelbindungen mit p-Orbitalen zu bilden. Dies entspricht dem Verhalten anderer Elemente mit der Hauptquantenzahl $n = 3$ und > 3 . Bindungsverstärkungen über $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungen, wie sie bei Phosphor, Schwefel, Chlor u. a. vorkommen, sind mangels Elektronen beim Silicium nicht möglich.