

mérie, en dispositions inexcitées, monoexcitées etc., et une autre classification, caractéristique pour les systèmes d'atomes à plusieurs électrons, fondée sur la présence ou l'absence de triangles dans les dispositions de la série indépendante. Selon les résultats obtenus, l'approximation la plus intéressante semble être celle où l'on néglige toutes les dispositions de valences contenant des triangles et, parmi les dispositions restantes, celles des catégories d'excitation les plus élevées.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse)

269. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -Hydroxiden

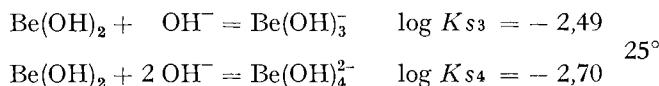
5. Mitteilung¹⁾

Die Löslichkeit von α -Be(OH)₂ in verdünnten Säuren

von P. Schindler und A. B. Garrett

(2. XI. 60)

Vor einiger Zeit veröffentlichten GILBERT & GARRETT²⁾ ihre sorgfältigen Untersuchungen über die Löslichkeit von α -Be(OH)₂ in verdünnten Säuren und Laugen. Die Löslichkeit im alkalischen Gebiet liess sich deuten unter Annahme folgender Lösungsvorgänge:



Immerhin bereitete die Interpretation der gemessenen Säurelöslichkeit einige Schwierigkeiten. Experimentell bestimmt wurden:

H = Konzentration der verwendeten Säuren (HClO₄, HCl) in Mol/l;

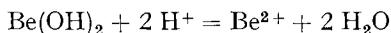
h = Wasserstoffionenkonzentration in der gesättigten Lösung (Mol/l);

B = Analytisch bestimmte Be-Konzentration (Mol/l).

Aus der Tatsache, dass $B \sim (H-h)$ kann man schliessen, dass der grösste Teil des Be(OH)₂ nach der Gleichung



aufgelöst wird. Zusätzlich wird noch die Reaktion



angenommen. Aus

$$H - h = Z = 2 [\text{Be}^{2+}] + n [(\text{BeOH})_n^{n+}]$$

$$B = [\text{Be}^{2+}] + n [(\text{BeOH})_n^{n+}]$$

folgt: $[\text{Be}^{2+}] = b = Z - B$; $[(\text{BeOH})_n^{n+}] = S = (2B - Z)/n$.

¹⁾ 4. Mitteilung: P. SCHINDLER, Helv. 42, 2736 (1959).

²⁾ R. A. GILBERT & A. B. GARRETT, J. Amer. chem. Soc. 78, 5501 (1956).

Das Massenwirkungsgesetz fordert dann:

$$*K_{so} = b \cdot h^{-2}; \quad *K_{snn} = S \cdot h^{-n}.$$

Im Anschluss an PRYTZ³⁾ und MATTOCK⁴⁾ interpretierten GILBERT & GARETT²⁾ ihre Werte mit $n = 2$. Die Konstanz der errechneten $*K_{so}$ -Werte zeigt, dass der allgemeine Ansatz vermutlich richtig ist. Indessen zeigen die $*K_{s22}$ -Werte einen deutlichen Gang (Tab.). Dies lässt vermuten, dass in der gesättigten Lösung andere Ionen vorhanden sind als angenommen wurde.

Inzwischen haben KAKIHANA & SILLÉN⁵⁾ die Hydrolyse des Be^{2+} -Ions in ClO_4^- -haltigen Lösungen konstanter Ionenstärke untersucht. Die sorgfältigen Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass als Hauptprodukt der Hydrolyse der dreikernige Komplex $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ auftritt:

$$\log * \beta_{33} = \log [\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}] + 3 \log h - 3 \log b = -9,66 \pm 0,03.$$

(25°, 3M (Na)ClO₄)

Im folgenden haben wir versucht, die Daten von GILBERT & GARETT²⁾ mit dem Ansatz $n = 3$ durchzurechnen. Es wurde vorausgesetzt, dass die Produkte der Aktivitätskoeffizienten in den verdünnten Lösungen nicht stark von 1 verschieden sind (Tab.).

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten mit $n = 2$ und $n = 3$

$Z \cdot 10^3$	$B \cdot 10^3$	$-\log h$	$-\log b$	$-\log *K_{so}$	$-\log S$		$-\log *K_{snn}$	
					$n = 2$	$n = 3$	$n = 2$	$n = 3$
0,495	0,322	5,32 ₁	3,75 ₉	6,88 ₃	4,12 ₃	4,30 ₄	6,51 ₄	11,65 ₉
0,994	0,702	5,21 ₀	3,53 ₅	6,88 ₅	3,68 ₃	3,86 ₄	6,73 ₂	11,76 ₆
2,99	2,15	5,00 ₃	3,07 ₆	6,94 ₀	3,18 ₄	3,36 ₀	6,83 ₂	11,66 ₄
4,99	3,88	4,88 ₀	2,95 ₅	6,80 ₅	2,85 ₉	3,03 ₅	6,90 ₁	11,60 ₅
6,48	5,10	4,85 ₁	2,86 ₀	6,84 ₂	2,73 ₀	2,90 ₆	6,97 ₂	11,64 ₇
7,98	6,48	4,81 ₀	2,82 ₄	6,79 ₆	2,60 ₄	2,78 ₀	7,01 ₆	11,65 ₀
9,98	8,13	4,79 ₀	2,73 ₃	6,84 ₇	2,50 ₃	2,67 ₉	7,07 ₇	11,69 ₁
11,98	9,74	4,77 ₀	2,65 ₀	6,89 ₀	2,42 ₆	2,60 ₂	7,11 ₄	11,70 ₈
Mittelwert: $6,86 \pm 0,05$ (25°)							$11,67 \pm 0,05$	

Das Ergebnis zeigt, dass der Ausdruck $*K_{s33}$ im ganzen Bereich konstant ist. Aus $\log *K_{so} = -6,86 \pm 0,05$ und $\log *K_{s33} = -11,67 \pm 0,05$ folgt ferner

$$\log * \beta_{33} = -8,9 \pm 0,1 \text{ (25°)},$$

was mit dem Wert von KAKIHANA & SILLÉN⁵⁾ (in 3M (Na)ClO₄) in befriedigender Weise übereinstimmt.

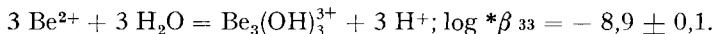
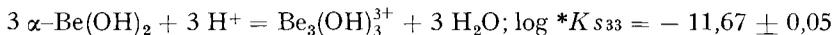
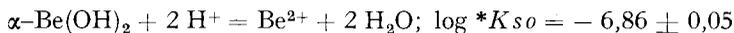
³⁾ M. PRYTZ, Z. anorg. allg. Chem. 180, 355 (1929); 197, 103 (1931).

⁴⁾ G. MATTOCK, J. Amer. chem. Soc. 76, 4835 (1954).

⁵⁾ H. KAKIHANA & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 10, 985 (1956).

SUMMARY

From GILBERT & GARRETT's²⁾ data on the solubility of α -Be(OH)₂ in diluted acids, the following equilibrium constants have been calculated (25°, ionic strength zero):



Universität Bern, Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie

The Ohio State University, Department of Chemistry, Columbus, Ohio

270. Photochemische Reaktionen

9. Mitteilung¹⁾

Notiz zur lichtkatalysierten Zersetzung von Δ^1 -Pyrazolinen

von K. Kocsis, P. G. Ferrini, D. Arigoni und O. Jeger

(2. XI. 60)

Der thermische Zerfall des Pyrazolin-Derivates IV, welches durch Anlagerung von Diazomethan an 3β -Acetoxy-20-keto- $\Delta^{5,16}$ -pregnadien (I) leicht erhältlich ist, führt nach WETTSTEIN²⁾ hauptsächlich zur Bildung von 3β -Acetoxy-20-keto-16-methyl- $\Delta^{5,16}$ -pregnadien (VII) und liefert nur untergeordnete Mengen des $16\alpha,17$ -Methylen-Derivates VIII. Ähnliche Beobachtungen bei anderen, analog gebauten Pyrazolinen sind neuerdings von SLATES & WENDLER³⁾ beschrieben worden. Bessere Ausbeuten am Cyclopropylketon VIII lassen sich nach NOMINÉ & BERTIN⁴⁾ durch Behandlung von IV mit Bortrifluorid-Äther-Komplex in Acetonlösung erzielen.

In der vorliegenden Notiz möchten wir darauf aufmerksam machen, dass auch die durch UV.-Licht ausgelöste Zersetzung von Pyrazolin-Derivaten vom Typus IV in einzelnen Fällen eine geeignete Methode zur Bildung der entsprechenden Cyclopropylketone darstellt. Wir sehen uns zur Bekanntgabe dieser Resultate durch eine kürzlich erschienene Mitteilung von RINEHART jr. & VAN AUCKEN⁵⁾ veranlasst, worin ähnliche Umsetzungen einfacher Δ^1 -Pyrazoline beschrieben wurden.

¹⁾ 8. Mitt.: Helv. 43, 1322 (1960).

²⁾ A. WETTSTEIN, Helv. 27, 1803 (1944); vgl. auch A. SANDOVAL, G. ROSENKRANZ & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 73, 2383 (1951). Die β -Konfiguration der Seitenkette am C-17 in IV ist nicht bewiesen worden, folgt aber mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem bekannten sterischen Verlauf anderer Additionen an die Δ^{16} -Doppelbindung.

³⁾ H. L. SLATES & N. L. WENDLER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5472 (1959).

⁴⁾ G. NOMINÉ & D. BERTIN, Bull. Soc. chim. France 1960, 550.

⁵⁾ K. L. RINEHART, JR. & T. V. VAN AUKEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 5251 (1960).