

the gas phase, and (ii) that in the interaction between the two species the covalent bond between the chemisorbed constituent and substrate is either not broken or is converted into the van der Waal's bond. Thus the study of the Joshi Effect during the course of a reaction offers valuable information in order to arrive at its specific mechanism.

Acknowledgements: The author is grateful to Professor S. S. JOSHI for his kind interest and constant encouragement during the course of the work and to the Ministry of Education, Government of India for the award of the Senior Research Fellowship during the period 1956 to 1959.

Chemistry Department, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

N. R. MURTY

Eingegangen am 15. Juni 1962

*) Abstracted from the Ph. D. Thesis accepted by the Banaras Hindu University (India) in 1960.

**) Present address: Radiation Laboratory, Notre Dame (Indiana) U.S.A.

¹) WANSBROUGH-JONES, O.H., and E.K. RIDEAL: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 123, 202 (1929). — ²) JOSHI, S.S.: Current Sci. 8, 548 (1939). — ³) JOSHI, S.S.: Proc. Indian Sci. Congr. Phys., Sect. A 25 (1947). — ⁴) PRICHARD, C.R., and C.N. HINSHELWOOD: J. Chem. Soc. 1925, 327. — ⁵) SCHWAB, G.M., and B. EBERLE: Z. physik. Chem., Abt. B 19, 102 (1932). — ⁶) VAN PRAAGH, G., and B. TOPLEY: Trans. Faraday Soc. 27, 72 (1931). — ⁷) MIYAZAKI, S.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 72, 723 (1951). — ⁸) RIDEAL, E.K.: Proc. Cambridge Philos. Soc. 35, 130 (1939).

Darstellung von „ferromagnetischem Graphit“

Nach W. RÜDORFF und H. SCHULZ¹) reagiert das gesamte Eisen(III)-Chlorid, das in Graphit eingelagert ist, mit flüssigem Ammoniak unter Bildung des Hexamins. Andererseits wird metallisches Natrium nach W. RÜDORFF, E. SCHULZE und O. RUBISCH²) in Gegenwart von Ammoniak in Graphit eingelagert. Eigene Versuche zeigten, daß Natrium im flüssigen Ammoniak ein geeignetes Reduktionsmittel für Metallhalogenide ist, die in Graphit eingelagert sind, während nach W. RÜDORFF und H. SCHULZ¹) mit schwächeren Reduktionsmitteln wie Hydrazin, schweflige Säure u.ä. keine Reduktion der eingelagerten Halogenide zum Metall erfolgt.

Arbeitsweise: Alle Operationen wie Darstellung und Reinigung erfolgten in einer geschlossenen, evakuierbaren Verbundapparatur³). Auf die Einlagerungsverbindung Graphit-FeCl₃ wurde Ammoniak kondensiert. Die so erhaltene Suspension wurde bei -70° C mit einer abgemessenen Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Die Reaktion verlief unter etwa zehnfacher Volumenzunahme der eingesetzten Graphitverbindung bei gleichzeitiger langsamer Entfärbung der blauen Natrium-Lösung. Die Reinigung des Produktes von Natriumchlorid erfolgte durch mehrmalige Extraktion mit flüssigem Ammoniak. Die Reaktionsprodukte sind graphitfarben, enthalten bis zu 22,2 Gew.-% Fe und zeigen einen starken ferromagnetischen Effekt, der auch erhalten bleibt nach fünfständiger Behandlung mit kochender, konzentrierter Salzsäure (1,19) unter Rückfluß oder nach einer 7-Tage-Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bei +20° C*). Der Natriumverbrauch entsprach nahezu stöchiometrisch der im Einlagerungsprodukt enthaltenen Menge an FeCl₃. Für die Annahme, daß die Reduktion zwischen den Graphit-Ebenen unter Bildung von metallischem Eisen stattgefunden hat, spricht die beobachtete magnetische Umwandlung bei 770 ± 10° C (Curiepunkt von Eisen: 768° C!). Weiterhin ergab eine Messung der Sättigungsmagnetisierung**) 16 E.m.E. pro Gramm für ein Präparat mit 8 Gew.-% Fe. Umrechnung in Gauß durch Multiplikation der Sättigungsmagnetisierung (200 E.m.E. pro 1 g Eisen) mit der Dichte Fe und 4π ergibt 19700 Gauß ± 1500, d.h. in ebenfalls guter Übereinstimmung mit der bekannten Sättigungsmagnetisierung des reinen Eisens. Mehrständiges Erhitzen im Hochvakuum auf 900° C verschiebt den Curiepunkt nicht. Eine Trennung von Graphit und Eisen durch Sedimentation, auch bei vorausgegangenem Mahlen, ist unmöglich. Die Schüttdichte des Eisen-Graphits kann durch entsprechende Versuchsführung weitgehend variiert werden:

a) Nach erfolgter Extraktion ergibt schnelles Aufheizen unter gleichzeitigem Abpumpen von NH₃ eine Schüttdichte kleiner als 0,01 g/cm³.

b) Abpumpen über mehrere Stunden bei Zimmertemperatur und tiefer liefert eine maximale Schüttdichte von rund 0,1 g/cm³.

Vergleichsweise wurde für reinen Flockengraphit eine Schüttdichte von rund 0,8 g/cm³ ermittelt. — Der Eisen-Graphit ist besser als reiner Graphit preßbar.

Analoge Reduktionsversuche mit gemeinsam in Gegenwart von Cl₂ bei 340° C eingelagertem FeCl₃ (18,8 Gew.-% FeCl₃) und CoCl₂ (19,3 Gew.-% CoCl₂) zeigten, daß Legierungsbildung im Graphit erfolgt.

Prinzipiell ist auch eine Nitrid-Carbid-Bildung im Graphit unter Verwendung von nitridbildenden Halogeniden vom Typ ZrCl₄, TaCl₅ u.ä. in Gegenwart von Ammoniak nach gleichem Verfahren möglich. Voraussetzung ist, daß die entsprechenden Halogenide in ausreichendem Maße in Graphit einlagerbar sind.

Die spezifischen Eigenschaften dieser Produkte (Korrosionsbeständigkeit, Nichtentmischbarkeit, Verhinderung der Rekristallisation feinstverteilter Metalle, Herstellung unter Ausschluß von Verunreinigungen u.ä.) läßt vielerlei Anwendungsmöglichkeiten denkbar erscheinen: Massekerne für HF-Technik, Lagerwerkstoff, zunderfester Graphit u. v. a.

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. O. GLEMSEK)

H. KLOTZ und A. SCHNEIDER

Eingegangen am 28. Juni 1962

*) Durch Sintern im Hochvakuum aus Eisenpulver und Graphit hergestellte Preßlinge gaben nach vergleichsweise sehr kurzer Zeit das gesamte Eisen an eine konzentrierte Salzsäure ab.

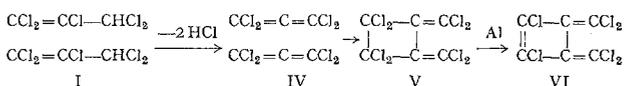
**) Wir verdanken diese Messung der freundlichen Bemühung und Mitteilung von Herrn Dr. E.W. GORTER, Philips Research Laboratories, Eindhoven/Holland.

¹) RÜDORFF, W., u. H. SCHULZ: Z. anorgan. allg. Chem. 245, 121 (1940). — ²) RÜDORFF, W., E. SCHULZE u. O. RUBISCH: Z. anorgan. allg. Chem. 282, 232 (1955). — ³) In analoger Form, wie von HEYMER, G., u. A. SCHNEIDER beschrieben: Z. anorgan. allg. Chem. 302, 306 (1959). — Einzelheiten bei H. KLOTZ, Diss. Göttingen 1960.

Perchlorderivate des 1,2-Dimethylen-cyclobutans und des 1,2-Dimethylen-cyclobutens

Die Dehydrochlorierung von Pentachlorpropen (I) mit Ätzkali in siedendem Toluol¹) oder besser mit NaNH₂ in fl. NH₃ führt zu einer Verbindung C₆Cl₈ (Schmp. 93°), die zunächst als Perchlorhexatrien-(1,3,5) (II)²) und später als Perchlor-3-methylen-cyclopenten-(1) (III)³) angesprochen wurde. Das C₆Cl₈ läßt sich jedoch mit Zn-Staub in Alkohol nicht zu einem Polyacetylen reduzieren⁴) und gibt bei der Dechlorierung mit Al-Spänen in Äther an Stelle des roten Perchlorfulvens⁵) eine farblose Verbindung C₆Cl₆ (Schmp. 148°), so daß weder II noch III zutreffen kann.

Durch rauchende HNO₃ wird das C₆Cl₈ in ein Gemisch von Dicarbonsäuren C₄Cl₄(COOH)₂ (Schmp. 174°) und C₄H₂Cl₆(COOH)₂ (Schmp. 117,5°) verwandelt. Beide Säuren lagern sich beim Erhitzen in höherschmelzende Isomere (Schmp. 198 bzw. 146°) um. Durch katalytische Hydrierung über Pt gelingt es, aus der niedrigschmelzenden und aus der hochschmelzenden Säure C₄Cl₄(COOH)₂ cis-Cyclobutandicarbonsäure-(1,2) darzustellen. Damit ist die Vierringstruktur des C₆Cl₈ und die 1,2-Stellung der exozyklischen Gruppen in diesem einwandfrei bewiesen. Wahrscheinlich führt die Dehydrochlorierung von I primär zu dem Allen IV, das sich dann sofort zu V dimerisiert.



Unabhängig von den chemischen Befunden wurden Formel V für das C₆Cl₈ und Formel VI für das C₆Cl₆ durch raman-spektroskopische Untersuchungen sichergestellt⁶). Offensichtlich ist IV unter den angewandten Reaktionsbedingungen weitaus kurzlebiger als die früher untersuchten 3,3-Dichlor-1,1-bis-phenyl-allene⁷). Versuche zu seiner Isolierung bzw. seinem Nachweis als Zwischenprodukt der Reaktion I → V sind im Gange.

Chemisches Institut der Universität, Würzburg

A. ROEDIG und F. BISCHOFF

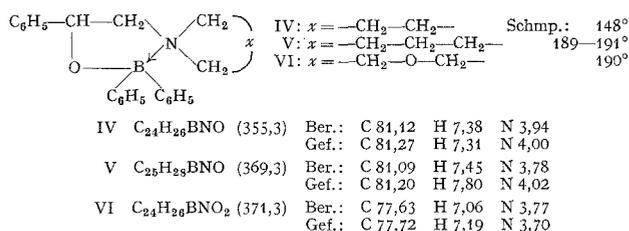
Eingegangen am 29. Juni 1962

¹) PRINS, H. J.: J. prakt. Chem. (2) 89, 421 (1914). — ²) LINDEN, T. VAN DER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 401 (1938); s. auch ROEDIG, A.: Experientia 4, 305 (1948). — ³) BREDERODE, H. V., H. GERDING u. H. J. PRINS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 184 (1946). — ⁴) ROEDIG, A., u. A. KLING: Liebigs Ann. Chem. 580, 19

(1953). — ROEDIG, A., G. VOSS u. E. KUCHINKE: Liebigs Ann. Chem. 580, 24 (1953). — ³) ROEDIG, A.: Liebigs Ann. Chem. 569, 161 (1950). — ⁶) BRANDMÜLLER, J., E. ZIEGLER u. A. ROEDIG: Naturwissenschaften 49, ca. H. 20 (1962). — ⁷) ROEDIG, A., u. H. NIEDENBRÜCK: Chem. Ber. 90, 673 (1957).

N-Spiro-B-diphenyl-boroxazolidine

Durch Umsetzung von 1-Phenyl-2-N-pyrrolidino-äthanol-(1) (I), 1-Phenyl-2-N-piperidino-äthanol-(1) (II) und 1-Phenyl-2-N-morpholino-äthanol-(1) (III) mit Diphenylborinsäure (DPB) in äthanolischer Lösung werden die N-Spiro-B-diphenyl-boroxazolidine IV, V und VI in Ausbeuten um 90% erhalten:



IV, V und VI sind farblose, gut kristallisierende, hydrolyse-, solvolyse- und oxydationsbeständige Verbindungen.

Während IV, V und VI bereits durch kurzes Erwärmen von I, II und III mit einer alkoholischen DPB-Lösung oder nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur erhalten werden, lassen sich 1-Phenyl-2-N- α -pipecolino-äthanol-(1) und N,N'-Di-(2-phenyl-2-hydroxyäthyl)-piperazin, auch nach längerem Erhitzen mit DPB in verschiedenen Lösungsmitteln nicht zu entsprechenden N-Spiro- bzw. Bis-N,N'-spiro-Derivaten umsetzen.

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

H. J. ROTH

Eingegangen am 4. Juli 1962

Zur Bildung von Silylphosphoniumsalzen

Silylphosphin und seine Derivate werden mit Halogenwasserstoffen relativ leicht an der Si-P-Bindung gespalten¹). Die Frage nach der Existenz von Silylphosphoniumsalzen²) führte zu der Umsetzung von (CH₃)₃Si-P(C₂H₅)₂ (I) mit C₂H₅J. Beim Zusammengeben von (I) mit der äquivalenten Menge C₂H₅J in Äther bei Eiskühlung scheiden sich nach etwa einer Stunde weiße Nadelchen ab. Noch günstiger verläuft die Reaktion in Abwesenheit des Lösungsmittels. Dabei wurden die Komponenten zunächst auf -80° C gekühlt und das Gemisch anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach 1 bis 2 Std scheiden sich weiße Kriställchen ab. Diese wurden als [(CH₃)₃Si-P(C₂H₅)₂]J (II) identifiziert, Schmp. 122 bis 123° C (unter Zersetzung). An der Luft werden die Kristalle langsam feucht und gehen in eine Flüssigkeit über. Nach der Analyse enthalten sie Si, P, J im Verhältnis 1:1,05:1,02. Ihre Lösung in Formamid leitet den Strom. Auch das darin ermittelte Molgewicht von 156 (ber. 318,3) spricht für weitgehende Dissoziation. Mit einem Überschuß an C₂H₅J wird (I) in Äther oder Pentan an der Si-P-Bindung gespalten. Es ist dann das bekannte [(C₂H₅)₄P]J, Schmp. 270° C, Lit.³) 270 bis 278° C, zu isolieren (identifiziert durch Analyse und Umsetzung mit HgJ₂ zu [(C₂H₅)₄P]J · HgJ₂, Schmp. 117° C) und nach anschließender Hydrolyse des Filtrats das [(C₂H₅)₃Si]₂O gaschromatographisch nachzuweisen. Die Bildung von (II) gelingt nur mit reinem C₂H₅J. Von C₂H₅Br wird (I) unter gleichen Bedingungen gespalten. Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Untersuchungen ist in der Z. anorg. allg. Chem. vorgesehen.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Münster i. Westf.

G. FRITZ und G. POPPENBURG

Eingegangen am 16. Juli 1962

¹) FRITZ, G.: Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 (1955). — ²) FRITZ, G., G. POPPENBURG u. M. ROCHOLL: Naturwissenschaften 49, 255 (1962). — ³) CAHOURS, A., u. A. W. HOFMANN: Ann. 104, 15 (1857). — COFFMAN, D. D., and C. S. MARVEL: J. Amer. Soc. 51, 3500 (1929).

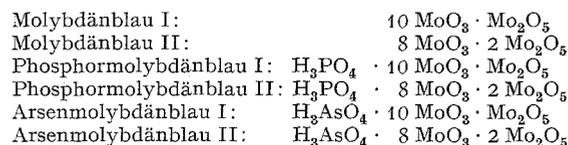
Der Mechanismus der Reduktion der Dodekamolybdänsäure, Dodekamolybdatophosphorsäure und -arsensäure

In Abwesenheit von Heteropolysäurebildnern führt die Reduktion saurer Molybdatlösungen zum Molybdänblau; im pH-Bereich des Bildungsmaximums der Dodekamolybdänsäure wird die größte Menge an Molybdänblau erhalten. Bei kurzen Reaktionszeiten erzeugen starke Reduktionsmittel mehr Molybdänblau als schwache: Die Ursache dafür liegt darin, daß stets Dodekamolybdänsäure im Gleichgewicht neben viel Hexamolybdänsäure vorliegt und daß infolge schneller Entfernung der Dodekasäure aus dem Gleichgewicht diese durch Nacheinstellung des Gleichgewichtes nachgebildet wird.

Ist Phosphorsäure zugegen, so bildet sich bei der Reduktion Phosphormolybdänblau¹). Entsprechend dem Vorliegen größerer Mengen an Dodekamolybdatophosphorsäure sind auch die Mengen an Phosphormolybdänblau größer. Im Existenzbereich der Dodekamolybdänsäure wird neben dem Phosphormolybdänblau noch Molybdänblau gebildet, außerhalb desselben (z. B. bei einem pH von 0,2) entsteht Phosphormolybdänblau allein.

Ganz analog bildet sich in Anwesenheit von Arsensäure Arsenmolybdänblau, eventuell neben Molybdänblau. Da das Gleichgewicht weniger stark zugunsten der Dodekamolybdatoarsensäure verschoben ist, sind die Mengen an entstehendem Arsenmolybdänblau kleiner als die des Phosphormolybdänblaus. Die bisherigen in der Literatur zu findenden Aussagen, die Dodekamolybdatoarsensäure sei schwerer reduzierbar als die Dodekamolybdatophosphorsäure, sind unrichtig: Für die entstehenden Mengen an Arsenmolybdänblau ist allein die Menge der im Gleichgewicht mit Hexamolybdänsäure vorliegenden Dodekamolybdatoarsensäure verantwortlich.

Die Reduktion der genannten drei Dodekasäuren erfolgt in zwei Stufen: In der ersten Stufe wird je ein Mo⁶⁺-Teilchen der beiden die Dodekasäure bildenden Hexasäuren zu Mo⁵⁺ reduziert, in der zweiten Stufe findet Reduktion von weiteren 2 Mo⁶⁺ zu 2 Mo⁵⁺ statt. Es ergeben sich somit folgende vereinfachte Formeln für die verschiedenen Blautypen:



Nach unseren Befunden sind die bisherigen Aussagen²⁻⁵) über den Mechanismus der Reduktion der Polysäuren unrichtig; die in der Literatur vielfach verwendete Bezeichnung „Molybdänblau“ für das Reduktionsprodukt phosphat- bzw. arsenathaltiger, saurer Molybdatlösungen ist unkorrekt und irreführend.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

K. SCHRIEVER und F. A. RASCHE

Eingegangen am 27. Juni 1962

¹) BÄMANN, E., K. SCHRIEVER, A. FREYTAG u. R. TOUSSAINT: Liebigs Ann. Chem. 605, 65 (1957). — ²) KRUMHOLZ, P.: Z. anorg. allg. Chem. 212, 97 (1933). — ³) BERENBLUM, I., u. E. CHAIN: Biochem. J. 32, 286 (1938). — ⁴) HAHN, F. L., u. R. LUCKHAUS: Z. analyt. Chem. 149, 172 (1956). — ⁵) TISCHER, J.: Mikrochemie 12, 65 (1932); — Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde A 33, 192 (1934).

Besitz das Sudanschwarz B die Eigenschaft der Metachromasie?

Die Tatsache, daß Sudanschwarz B (SSB) mit Vaseline⁴) bzw. in Octan, Nonan und Decan⁵) eine rote bis rotviolette Färbung ergibt, nahmen DIEZEL und NEIMANIS²) zum Anlaß, das SSB in 65 verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu prüfen. In einer großen Zahl dieser Fettlösungsmittel wurde eine Rotfärbung beobachtet und der Effekt als Metachromasie bezeichnet. Im Mischlicht konnten DIEZEL und NEIMANIS keine histologischen Strukturen finden, die sich mit SSB rot anfärben, wohl aber die Markscheiden im polarisierten Licht. Die Autoren behaupten, daß auf Grund von papierchromatographischen Untersuchungen kein Anlaß für die Annahme einer Verunreinigung des Farbstoffes im Sinne einer roten Beimischung besteht.

Stellt man eine kolloidale SSB-Methanol-Lösung nach der Vorschrift von FROBOESE und SPRÖHLE³) bzw. ROMEIS⁶) her, so sieht das Filtrat nicht wie bei der Lösung in Propylalkohol schwarz, sondern deutlich orange wie bei Sudan III aus, wobei