

und es kommt zur Ausbildung eines Quellungsgleichgewichts wie bei den mit Polyacrylnitril gepropften Folien des Polymethacrylsters. In Wasser und Methanol quillt die äußere Schicht der mit Vinylpyrrolidon überpflanzten Folien wenig. Die Oberfläche solcher Plexiglas-Folien zeigt aber typische hydrophile Eigenschaften: Mit Tinte läßt

sich auf solchen Folien schreiben wie auf Papier und sie lassen sich leicht mit hydrophilen Farbstoffen anfärben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen mit Sachmitteln und für die Gewährung eines Stipendiums.

Eingegangen am 16. April 1958 [A 879]

Zuschriften

Messung der von Flüssigkeiten gestreuten Röntgenstrahlung

Von Prof. Dr. H. KREBS

Dr. H. WEYAND und M. HAUCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Wie wir zeigten^{1, 2}), eignet sich die von Johannsson³) angegebene Methode zur Herstellung konvergenter monochromatischer Röntgenstrahlen mittels eines gebogenen hohlgeschliffenen Quarzplättchens vorzüglich zur Untersuchung von Pulverpräparaten nach dem von Bragg-Brentano⁴) beschriebenen Verfahren. Um eine freie Flüssigkeitsoberfläche untersuchen zu können, änderten wir zunächst unsere Anordnung so, daß Röntgenrohr und Monochromator an einer Schiene befestigt waren, die um eine in der Oberfläche der Flüssigkeit liegende Achse drehbar angeordnet war. Gegenläufig bewegte sich das Zählrohr, welches auf einer zweiten um die gleiche Achse drehbaren Schiene befestigt war (Abb. 1). Umkehrung des Lichtweges – Vertauschung der Stellung

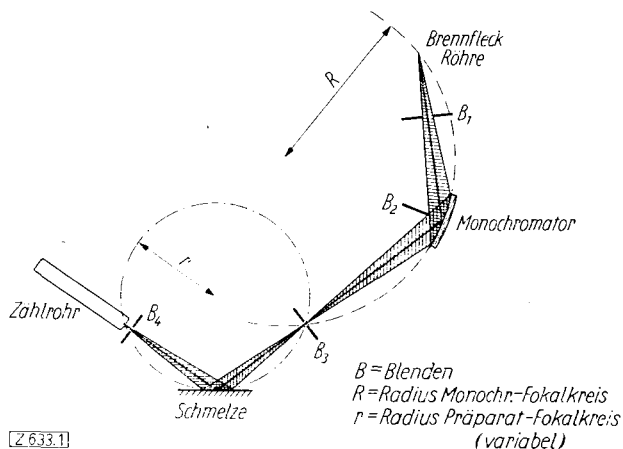


Abb. 1

von Zählrohr und Röntgenrohr – ergab später bessere Resultate (Abb. 2). Zählrohr und Monochromator lassen sich leichter in ihrer gegenseitigen Lage fest fixieren und Wanderungen der relativen Lage des Brennflecks sind ohne Einfluß. Es ist meist vorteilhaft, die Blende B₂ sehr klein einzustellen. Auf die Einhaltung der Fokussierungsbedingungen nach Bragg-Brentano kann dann verzichtet werden.

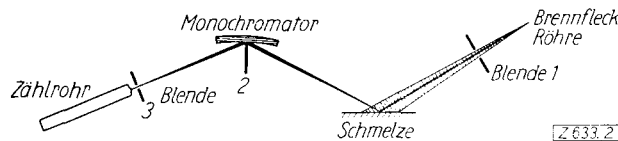


Abb. 2

Alle bisher beschriebenen Anordnungen zur Bestimmung der Streustrahlung amorpher und flüssiger Substanzen gestatten nur solche Stoffe in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, deren Fluoreszenz durch Filterung genügend eliminiert werden kann¹). Die zweite Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß Fluoreszenzstrahlung nicht ins Zählrohr gelangen kann, so daß nun ein weit größerer Kreis amorpher und flüssiger Substanzen der Untersuchung zugänglich wird. Durch scharfe Einstellung der Blende B₂ (Abb. 2) läßt sich sogar die Compton-Streuung eliminieren.

Auch Pulverpräparate kann man so mit Vorteil untersuchen. Selbst Eisenpulver gibt mit gefilterter Kupferstrahlung mühelos

ein Diagramm, dessen Untergrund in der Größenordnung des Null-effektes des Zählrohrs liegt.

Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 633]

¹) H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 412 [1955]. – ²) R. Brill u. H. Krebs, Naturwissenschaften 32, 756 [1944]. – ³) T. Johannsson, Z. Physik 82, 507 [1933]. – ⁴) W. H. Bragg, Proc. phys. Soc. 33, 222 [1921]; J. Brentano, ebenda 37, 184 [1925].

Atomverteilung und Deutung der metallischen Bindungskräfte im geschmolzenen InSb

Von Prof. Dr. H. KREBS

Dr. H. WEYAND und M. HAUCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Mit der oben beschriebenen Anordnung¹) bestimmten wir die Verteilung der von geschmolzenem InSb bei 540 °C gestreuten Röntgenstrahlung und berechneten daraus die Atomverteilungskurve (Abb. 1). Diese läßt sich am besten ausdeuten durch die Annahme einer kochsalzförmigen Nahordnung der Atome mit einem kürzesten Atomabstand von 3,17 Å.

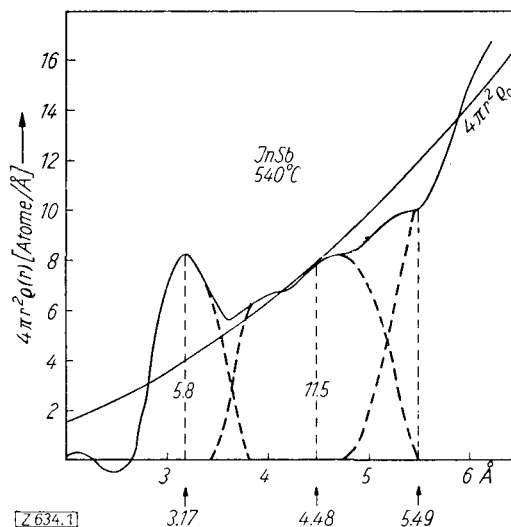


Abb. 1

Im festen Zustand kristallisiert InSb in einem Zinkblendegitter mit tetraederförmiger Umgebung der Atome. Die chemische Bindung zwischen den Atomen ist der im Diamant sehr ähnlich. Als hochpolymere, räumlich vernetzte Substanz kann somit das InSb nicht ohne Strukturänderung schmelzen. Der Schmelzvorgang erzwingt ein Resonanzbindungssystem vom σ-Typ zwischen Elektronen in p-Quantenzuständen wie im PbS²). Die Nahordnung der Schmelze wird dadurch steinsalzförmig. Da im flüssigen Zustand pro Ligand zur Bindung weniger Valenzelektronen als in der kristallisierten Phase (ein Elektronenpaar) zur Verfügung stehen, wird der Atomabstand beim Schmelzen aufgeweitet von 2,80 Å im Kristall auf 3,15 Å in der Schmelze.

Auch die Beweglichkeit der Atome kann durch das Resonanzsystem zwischen Elektronen in p-Zuständen gedeutet werden; denn durch Hybridisierung der p-Funktionen mit s-Zuständen kann die Bindung sich den jeweiligen geometrischen Verhältnissen ohne großen Energieaufwand anpassen. Im Grenzfall befindet sich in einem sp-Hybrid ein Bindungselektron und auf der gegenüberliegenden Seite des Atoms im zweiten sp-Hybrid ein Elektronenpaar, welches keine Bindungskräfte mehr besitzt. Das eine Atom wird so besonders fest gebunden, das andere kann sich entfernen.

Die Natur der Bindung in einer metallischen Schmelze findet so erstmals ihre Deutung durch bestimmte Formen der homöopolaren Bindung.

Untersuchungen am geschmolzenem SnSb, welches im festen Zustand steinsalzförmig kristallisiert, sind im Gange. Die Streu-Verteilung ist der des geschmolzenen InSb außerordentlich ähnlich, so daß auch die Atomverteilungskurven sich gleichen müssen. Geschmolzenes Sb, welches ebenfalls in einem verzerrten Steinsalzgitter kristallisiert, besitzt eine Atomverteilung³⁾, die sich ebenfalls am besten durch steinsalzförmige Nahordnung erklären läßt.

Dr. W. D. Meisel und Dr. P. F. Müller, Rheinisch-Westfälisches Institut für Instrumentelle Mathematik, Bonn, sind wir für die instrumentellen Integrationen zu großem Dank verpflichtet.

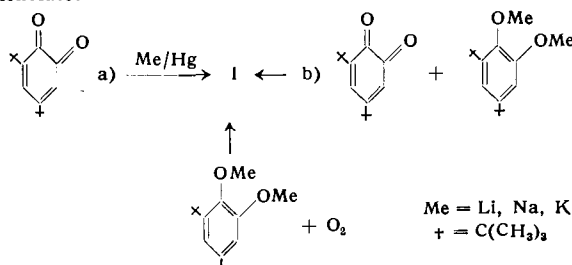
Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 634]

¹⁾ H. Krebs, H. Weygand u. M. Haucke, vgl. diese Ztschr., vorstehende Zuschrift. — ²⁾ H. Krebs, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 95 [1956]. — ³⁾ H. K. F. Müller u. H. Hendus, Z. Naturforsch. 12a, 102 [1957].

Über ein stabiles Radikalanion (Semichinon)

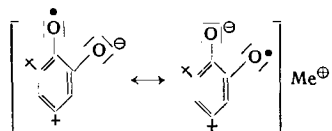
Von Dr. K. LEY und Prof. Dr. EUGEN MÜLLER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Unterwirft man das in Äther gelöste 2,4-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.2)¹⁾ unter Stickstoff der Reduktion mit Lithium-, Natrium- oder Kalium-Amalgam, so färbt sich das organische Solvens rasch tiefblau. Die gleiche Färbung tritt beim Zusammengeben stöchiometrischer Mengen der Diphenolate und des Chinons auf. Schließlich beobachtet man die Blaufärbung auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die in Äther gelösten Diphenolate:

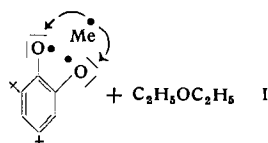


Die verschiedenen Reaktionswege, die zu I führen, zeigen dessen Mittelstellung zwischen reduzierter und oxydierter Stufe. Zur Reindarstellung von I wird die Umsetzung b) angewandt. Sowohl die Lithium- als auch die Natrium- und Kalium-Verbindung fallen als tiefblaue Substanzen an, deren vorläufige magnetische Untersuchungen im festen Zustand starken Paramagnetismus ergeben (Li = 76 %, Na = 65 %, K = 96 % Radikalgehalt). Im IR-Spektrum sind keine phenolischen und keine chinoliden Banden vorhanden. Die Spektren der drei Metallverbindungen stimmen untereinander völlig überein. Bei saurer Hydrolyse von I bilden sich Brenzkatechin-Derivat und Chinon zurück.

Somit dürfte es sich bei I um das erste isolierte Semichinon handeln, das den organischen Rest als Radikalanion enthält:



Die Verbindungen haben eine Molekel Äther gebunden. An trockener Luft sind sie in festem Zustand einige Stunden haltbar. Unter Stickstoff eingeschmolzen konnte nach Tagen keine Veränderung festgestellt werden. Die überraschende Stabilität von I führen wir auf die Raumwirkung der tert. Butyl-Gruppen zurück, die einerseits eine Chinhydron-Bildung verhindern und zum andern eine Chelat-Bildung begünstigen.



Eingegangen am 23. Juni 1958 [Z 635]

¹⁾ K. Ley u. E. Müller, Chem. Ber. 89, 1402 [1956].

Niedere Oxydationsstufen des Titans: Ti(0) und Ti(-1)

Von Doz. Dr. habil. S. HERZOG und Dipl.-Chem. R. TAUBE
Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

Durch Reduktion einer Mischung von Titan-tetrachlorid und überschüssigem 2,2'-Dipyridyl in Tetrahydrofuran mit Lithium bzw. den aus Lithiummetall und Dipyridyl primär entstehenden Addukten¹⁾ erhielten wir je nach der angewendeten Menge an Reduktionsmittel (4 bzw. 5 Äquivalente) kristalline Abscheidungen von [TiDipy₃] oder LiTiDipy₃·3,5 THF (THF = Tetrahydrofuran).

TiDipy₃: Der Ti(0)-Komplex bildet verfilzte violette Nadelchen mit kupferfarbenem Oberflächenglanz. An der Luft tritt sofort Oxydation unter Zersetzung ein; unlöslich in Wasser und Alkohol, spurenweise löslich in Äther; mit intensiv blauer Farbe löslich in Pyridin, Tetrahydrofuran und Benzol, aus letzteren umkristallisierbar. Im Hochvakuum bei ca. 240 °C Badtemperatur sublimierbar. Diamagnetisch ($\chi_g = -0,27 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur). Dieses Ergebnis stimmt überein mit der für [TiDipy₃] resultierenden geraden Elektronenzahl (Ti = 22, 6 N = 12), steht jedoch im Widerspruch zu dem auf Grund eines Oktaedersmodells zu erwartenden Paramagnetismus von der Größenordnung zweier ungepaarter Elektronen.

LiTiDipy₃·3,5 THF: Der Ti(-1)-Komplex bildet schwarze glitzernde Blättchen, die an der Luft rasch oberflächlich violett werden und dann Zersetzung unter Dipyridyl- und Tetrahydrofuran-Abspaltung erleiden; wenig löslich in Tetrahydrofuran, besser in Pyridin mit blavioletter Farbe; mit Wasser Oxydation unter teilweisem Übergang in die Ti(0)-Stufe; paramagnetisch ($\chi_g = 1,05 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur, entsprechend $1,74 \pm 0,05$ Bohrschen Magnetonen). Der anionische Charakter des [TiDipy₃]⁻ wurde durch einen Überführungsversuch in Pyridin bewiesen.

Wir danken Prof. Dr. h. c. Fr. Hein für die Überlassung der Institutsmittel und fördernde Diskussionen sowie Dr. R. Perthel vom hiesigen Institut für Magnetische Werkstoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für die magnetischen Messungen.

Eingegangen am 25. Juni 1958 [Z 636]

¹⁾ S. Herzog u. G. Huhn, unveröffentl.

Zur Kenntnis von Methylschwefelsäureestern der Alkylsilanole Über Säuren des Schwefels, VIII¹⁾

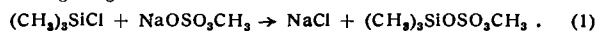
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem.
H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

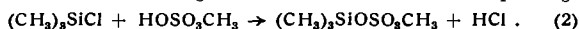
Wir haben mehrere Methylsulfate von Methylsilanolen dargestellt und untersucht: Trimethylsilyl-methylsulfat (I), Dimethylsilyl-bis-methylsulfat (II), Dimethylchlorsilyl-methylsulfat (III) und Methylsilyl-tris-methylsulfat (IV).

I konnte nach drei Verfahren gewonnen werden:

1. Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natrium-methylsulfat in siedendem absol. Diäthyläther oder Tetrahydrofuran in geringen Ausbeuten:



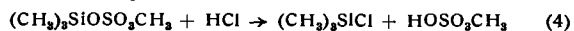
2. Quantitativ bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethylchlorsilan mit freier Methylschwefelsäure bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß unter HCl-Abspaltung:



3. Man läßt bei -78 °C Schwefeltrioxyd vorsichtig auf Trimethylmethoxysilan einwirken und erhält fast quantitativ I:



I ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Kp 201 °C. Es raucht an der Luft und wird leicht zu Trimethylsilanol bzw. Hexamethyl-disiloxan und Methylschwefelsäure hydrolysiert. Die Methanolyse liefert in einer Gleichgewichtsreaktion Trimethyl-methoxysilan und Methylschwefelsäure. Mit trockenem HCl wird nach



in sehr guten Ausbeuten Trimethylchlorsilan zurückgebildet. Diese Reaktion läßt sich gut zur präparativen Abtrennung von Trimethylchlorsilan aus einem Gemisch von (CH₃)₃SiCl (Kp 57,3 °C) und SiCl₄ (Kp 57,57 °C) heranziehen. Man setzt das Gemisch mit einem Unterschuß an freier Methylschwefelsäure um und destilliert I von den harzartigen, nicht flüchtigen Produkten