

	$a \cdot \sin \beta$ [Å]	b [Å]	c [Å]	z	ρ_{ro} [g/cm³]	Brechungs- indices	$2 V_z$ [5]
$\text{Ti}(\text{PO}_3)_3$	10,42	19,35	9,54	12	2,93	$\approx 1,635$ $n_\alpha \approx n_\beta$	1,651 $< 10^\circ$
$\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$	10,67	19,48	9,55	12	3,34	1,660	1,680 9,5°

Eingegangen am 21. Februar 1964 [Z 672]

- [1] L. Pauling u. J. Sherman, Z. Kristallogr. 96, 481 (1937).
 [2] S. B. Hendricks u. R. W. G. Wyckoff, Amer. J. Sci. 13, 491 (1927).
 [3] E. Thilo u. I. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 290, 223 (1957).
 [4] R. M. Douglass u. E. Staritzky, Analytic. Chem. 29, 985 (1957).
 [5] $2 V_z$ ist der Winkel zwischen den primären optischen Achsen.

Über die Darstellung von Kaliumhexarhodanotitan(IV) und sein Verhalten in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont und Dipl.-Chem. B. Roß

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Wird Titanetrachlorid zu einer Lösung von Kaliumrhodanid in Acetonitril im Molverhältnis 1:6,5 gegeben, so färbt sich die Lösung zunächst orangegelb, dann allmählich unter Abscheidung von Kaliumchlorid tiefdunkelrot. Die Lösung

wird vom Kaliumchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Es verbleibt ein rotschwarzes kristallines Reaktionsprodukt, das neben einem acetonitrilhaltigen Rhodanosalz $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SCN})_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1) noch überschüssiges Kaliumrhodanid enthält. Um dieses zu entfernen, wird die Lösung in Acetonitril mit der äquivalenten Menge Silbernitrat, ebenfalls in Acetonitril gelöst, versetzt. Hierbei fallen Silberrhodanid und Kaliumnitrat aus. Die filtrierte Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum die reine Komplexverbindung (1). Durch Erhitzen im Vakuum auf 95 °C kann sie vom Acetonitril befreit werden. In Äther ist (1) mit roter Farbe löslich und kristallisiert beim Einengen wieder aus. In Wasser lösen sich (1) und die acetonitrilfreie Verbindung $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SCN})_6]$ (2) unter Bildung einer farblosen Lösung, aus der erst bei Zusatz von Ammoniak $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ ausfällt.

In flüssigem Ammoniak lösen sich (1) und (2) mit gelber, bei hohen Konzentrationen mit brauner Farbe. Die klare konzentrierte Lösung trübt sich beim Verdünnen mit flüssigem Ammoniak, was auf eine Ammonolyse hindeutet. Die Trübung verschwindet wieder, wenn Ammoniak verdampft wird. Nach vollständigem Abdampfen des Ammoniaks hinterbleibt ein Reaktionsprodukt, das ein Ammoniakat des Titan(IV)-rhodanids neben Kaliumrhodanid enthält. Beim Lösen von $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SCN})_6]$ in flüssigem Ammoniak läuft wahrscheinlich folgende Reaktion ab:



Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 677]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Organozinn-Verbindungen

Frankfurt/Main, am 28. November 1963

Aus den Vorträgen:

Organozinn-Verbindungen als Wirkstoffe in Desinfektionsmitteln

L. Grün und H. H. Fricker, Düsseldorf

Organozinn-Verbindungen wirken vorwiegend hemmend auf das Wachstum von Bakterien, während die Keime in der üblichen Desinfektionszeit kaum abgetötet werden. Bereits 2 γ/ml Tributylzinnbenzoat unterdrücken z. B. das Wachstum von *Staphylococcus pyogenes aureus* in Nährbouillon, während die Wachstumshemmung von grammnegativen Bakterien wie *E. coli*, *Ps. pyocyanus*, *B. proteus* und von pathogenen Fußpilzen erst bei Zusatz von 500 γ/ml erfolgt. Die bakteriostatische Wirkung wird nicht von dem nicht über-

Tabelle 1. Desinfektionsmittel-Konzentrationen, die zur vollständigen Keimabtötung ausreichen.

	Wäschedesinfektion (auch bei Tb), 12 Std.	Übertragbare Krankheiten	Scheuerdesinfektion bei Staphylokokken-Hospitalismus	Hautpilze
Formalin DAB VI	1,5 %	2 %	3,0 %	3,0 %
Kombinationspräparat Formalin + Organozinn-Verbindungen	1,0 %	0,5 %	1,5 %	0,5 %

Kohlenstoff gebundenen Rest beeinflußt. Tripropylzinn-Verbindungen unterdrücken das Wachstum gramnegativer Bakterien stärker als Tributylzinn-Verbindungen. Der bakteriostatische Effekt der Organozinn-Verbindungen kann durch SH-Verbindungen unterbunden werden. Organozinn-Verbindungen in Kombination mit Formalin zeigen in der Praxis eine bessere Keimabtötung als Formalin allein. Den Vergleich eines Handelspräparates (Incidin) mit Formalin zeigt Tabelle 1.

Der gegenwärtige Stand der Anwendung von Triphenylzinnacetat in der Landwirtschaft

K. Härtel, Frankfurt/M.-Höchst

Von den Triphenylzinn-Verbindungen hat bisher nur Triphenylzinnacetat unter dem Namen Brestan® größere Bedeutung zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten in landwirtschaftlichen Großkulturen erlangt. Bei Versuchen, durch Variation des Säurerestes zu pflanzen-verträglicheren Verbindungen mit gleicher fungizider Wirkung zu gelangen, nahm mit der Phytotoxizität in etwa gleichem Maße auch die fungizide Wirkung ab. Eine Verbesserung der Pflanzenverträglichkeit von Triphenylzinnacetat, verbunden mit einem fungiziden Synergismus, wurde durch Kombination mit Maneb [*] erzielt. Nosperal®, ein solches Kombinationspräparat, wird im Obst-, Wein- und Hopfenbau eingesetzt. Der Schwerpunkt der Anwendung von Brestan liegt in den Großkulturen des Hackfruchtbaues: Kartoffeln und Zucker-

[*] Maneb ist Manganäthylenbisdithiocarbamat.

rüben. Hier bewirkt Triphenylzinnacetat neben einer hohen Ertragssteigerung eine Qualitätsverbesserung des Erntegutes. Brestan ist das einzige Fungizid, das neben der Krautfäule (*Phytophthora infestans*) auch die Knollenfäule der Kartoffel wirksam bekämpft. In der Wirkung gegen die Blattfleckenkrankheit der Rübe (*Cercospora*) übertrifft es alle anderen Fungizide. Mit einer beachtlichen Ertragssteigerung an Blatt- und Rübenmasse geht eine signifikante Erhöhung des Zuckergehaltes und Senkung des schädlichen Stickstoffgehalts der Rübe einher.

Auch in der Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit des Selleries (*Septoria*) und der Brennfleckenkrankheit der Bohne (*Colletotrichum*) übertrifft Triphenylzinnacetat Kupferoxydchlorid und organische Fungizide. Gute Resultate wurden auch bei der Bekämpfung von *Phytophthora palmivora* in Kakao und von *Cercospora*-Blattfleckenkrankheiten der Erdnuß erzielt.

Auf Grund toxikologischer Untersuchungen an Ratte, Hund, Katze, Meerschweinchen und Maus kann Triphenylzinnacetat als mäßig giftig bezeichnet werden. Die akute perorale LD₅₀ beträgt 125–400 mg/kg Ratte. Triphenylzinnacetat zeigte an Ratten bei täglicher Zufuhr von 5–25 ppm nach 170 Tagen keine kumulative Giftwirkung. Zweijährige Fütterungsversuche mit Hunden hatten das gleiche Ergebnis. Ernährungsphysiologische und radiometrische Untersuchungen bei Rindern und Schafen ergaben, daß der Wirkstoff bei peroraler Applikation nur sehr schlecht resorbiert und schon im Verlauf von 6–8 Wochen aus dem Körper ausgeschieden wird. Triphenylzinnacetat ist wenig persistent; in Gegenwart von Wasser wird es hydrolysiert. Triphenylzinnhydroxyd

wird durch Licht, vorwiegend im UV-Bereich, unter Abspaltung von Phenylgruppen zu anorganischen Zinnverbindungen abgebaut. Daraus erklärt sich die kurze biologische Halbwertszeit von 3–4 Tagen im Freiland.

Neuere Toxizitätsuntersuchungen mit Organozinn-Verbindungen

O. R. Klimmer, Bonn

Die biochemischen Untersuchungen von Aldridge und Cremer sowie von Moore und Brody mit Alkylzinn-Verbindungen ergaben, daß diese Stoffe in den Stoffwechsel der Zellen eingreifen, wobei die Dialkyl-Verbindungen die α -Ketoxydase, die Trialkyl-Verbindungen vor allem die oxydative Phosphorylierung und die Mitochondrien-Funktionen hemmen. Diese Ergebnisse wurden bei Versuchen *in vitro* gewonnen; sie lassen sich am Ganztier nicht wiederholen, vermögen auch nicht die auffallenden Wirkungsunterschiede dieser Stoffgruppen an verschiedenen Tierarten zu erklären, die Tauberger und Klimmer fanden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Barnes und Mitarbeitern konnten erstere zeigen, daß die Wirkungen von Di- und Triäthylzinn-Verbindungen bei intravenöser Injektion an Ratten und Kaninchen übereinstimmen, was bei oraler Zufuhr nicht der Fall ist, da die Dialkylzinn-Verbindungen infolge Vernetzung offensichtlich gewisse Körperbarrieren schlechter durchdringen und im Zentralnervensystem weniger oder gar nicht wirksam werden. Der neue Zinnstabilisator Butylthiostannonsäure ist nicht toxisch; eine carcinogene Wirkung von Organozinn-Verbindungen war bisher nicht nachzuweisen. [VB 771]

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

29. und 30. November 1963 in München

Anlässlich des 70. Geburtstags von Prof. Dr. G. Scheibe, München, fand am 29. und 30. November 1963 ein Festkolloquium statt.

Schweratomeinfluß auf die Polarisation der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz organischer Verbindungen

F. Dörr, H. Gropper und N. Mika, München

Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz organischer Moleküle in isotroper fester Lösung ist bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ebenfalls teilweise polarisiert. Theoretisch ist in der Ebene senkrecht zum elektrischen Vektor des Erregerlichts ein Polarisationsgrad $\rho = 0,5$ zu erwarten, wenn das absorbierende und das emittierende Übergangsmoment in der Molekel parallel liegen; wenn sie senkrecht aufeinander stehen, wird $\rho = -0,33$ [1]. Die $\pi-\pi$ -Absorptionsübergänge ebeiner Molekeln sind alle in der Molekelebene polarisiert. Dagegen besteht bei vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz im wesentlichen aus nur einer intensiven Komponente, die senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist [2]. Halogen-Substituenten, z.B. in Naphthalin, verstärken aber andere Komponenten der Phosphoreszenz, die in der Molekelebene polarisiert sind. Die damit verbundene Intensivierung der Emission ist als Schwer-

atomeffekt bekannt [3]. Die Überlagerung verschieden polarisierter Komponenten drückt sich auch im Polarisationsgrad aus, der mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten positiver wird [4]. Ein ähnlicher Einfluß wurde nun in der Reihe Fluoren, Dibenzofuran, Carbazol und Dibenzothiophen gefunden, in der ρ von $-0,32$ bis $+0,04$ ansteigt.

Die Theorie der Triplett-Singulett-Übergänge [5] gibt Auswahlregeln für die Mischung von Singulett- und Triplett-Zuständen über die verschiedenen Komponenten des Spin-Bahnoperators $\{LS\}$. Unter der Annahme, daß bei den untersuchten Verbindungen nur der niedrige Triplettzustand T_0 der Symmetrie $3L_a$ oder $3L_b$ durch Spin-Bahn-Kopplung merklich beeinflußt wird, ergeben sich die folgenden Kombinationen als die wahrscheinlichsten (Koordinaten: x = Längsachse; z = Querachse, y = senkrecht zur Molekelebene):

1. Ist $T_0 \equiv 3L_a$ (z-Symmetrie), so mischen damit
 - a) über $\{LS\}_x$ ein $S(\sigma, \pi^*)$ -Zustand; Polarisation nach y ;
 - b) über $\{LS\}_y$ ein S_x -Zustand (wahrscheinlich $1L_b$); Polarisation nach x . (S = Singulett).
2. Ist $T_0 \equiv 3L_b$ (x-Symmetrie), so mischen damit
 - a) über $\{LS\}_y$ ein S_z -Zustand (wahrscheinlich $1L_a$); Polarisation nach z ;
 - b) über $\{LS\}_z$ ein $S(\sigma, \pi^*)$ -Zustand, Polarisation nach y .

[3] D. S. McClure, N. W. Blake u. P. L. Hanst, J. chem. Physics 22, 255 (1954).

[4] F. Dörr, H. Gropper u. N. Mika, Z. Naturforsch. 18a, 1025 (1963).

[5] D. S. McClure, J. chem. Physics 17, 665 (1949); 20, 682 (1952).

[1] W. L. Lewis, Z. Physik 32, 307 (1925).
[2] H. Gropper u. F. Dörr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 46, 193, 202 (1963).