

Über die Struktur niederer Halogenide und Oxydhalogenide der Übergangsmetalle [*]

H. G. Schnering, Münster

Anorganisch-Chemisches Kolloquium
an der Technischen Hochschule Aachen,
am 3. Dezember 1963

MoCl₂ und NbCl₂ bilden Strukturen mit „molekularartigen“ Verbänden [Mo₆Cl₈]Cl₂Cl_{4/2} bzw. [Nb₆Cl₁₀Cl_{2/2}]Cl_{2/2} [1]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die untersuchten Kristalle der Nb-Verbindung aus NbCl_{2,33} bestanden, wenngleich sich bisher keine präparativen Anhaltspunkte für die Existenz dieser Verbindung finden ließen [2]. Die verkürzten M–M-Abstände betragen 2,62 Å bzw. 2,99 Å. – TiJ₃ bildet einen neuen AB₃-Typ [3], in welchem keine M–M-Paare auftreten. TiOBr kristallisiert im FeOCl-Typ. Für das ZrJ₄ konnte bisher nur festgestellt werden, daß dort keine tetraedrischen Baugruppen vorliegen, diese Verbindung also nicht zum SnJ₄-Typ gehört.

Zusammenfassende Diskussionen zeigten: Aus AB-Strukturtypen lassen sich nur zwei elektrostatisch günstige AB₄-Typen (Koordinationszahl 6) ableiten, der SnF₄-Typ [4] und der NbJ₄- oder NbCl₄-Typ [5]. – Für oktaedisch umgebene positiv geladene A-Teilchen lassen sich strukturelle Zusammenhänge für ternäre (und binäre) Verbindungen AY_jX_i (i, j = 0, 1, ...) konstruieren (X, Y = negativ geladene Teilchen). – Für Verbindungen mit verkürzten M–M-Abständen erbringt der Ansatz von Pauling [6] zur Berechnung des Bindungsgrades aus dem Abstand d(M–M) keine befriedigenden Aussagen. Die relative Abstandsverkürzung gegenüber dem durch die Anionenpackung gegebenen Abstand benachbarter Polyederschwerpunkte gibt die energetischen Veränderungen bei der Bildung von M–M-Bindungen weitaus besser wieder als der absolute Betrag von d(M–M). – Elektrostatische Modellrechnungen mit Hilfe der Gitterpotentiale ergaben für die

[*] Vgl. H. G. Schnering u. H. Wöhrle, Angew. Chem. 75, 684 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 558 (1963).

[1] Die Niob- und Molybdänpräparate stammen von H. Schäfer. Die Strukturbestimmungen wurden zusammen mit H. Wöhrle und F. Kuhnen durchgeführt.

[2] Vgl. H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959).

[3] Vgl. W. Klemm, E. Holze u. W. Basualdo, XVI. Kongreß der IUPAC, Paris 1957.

[4] R. Hoppe u. W. Dähne, Naturwissenschaften 49, 254 (1962).

[5] L. F. Dahl u. D. L. Wampler, Acta crystallogr. 15, 903 (1962); H. G. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, noch unveröffentlicht.

[6] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaka 1960.

Mehrzahl der untersuchten Beispiele unabhängig von der absoluten Größe von d(M–M) nahezu den gleichen Wert für die Energie dieser M–M-Bindungen (–30 kcal/Mol).

[VB 776]

Bindungsverhältnisse in intermetallischen Phasen vom NiAs-Typ

H. Wever, Berlin

GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg,
am 23. Januar 1964 in Stuttgart

Bei den intermetallischen Phasen bildet der NiAs-Typ einen Übergang zwischen stärker metallischen und überwiegend nichtmetallischen Phasen. Die B-Atome besetzen bei einem c/a-Verhältnis von 1,633 eine dichtest gepackte hexagonale Grundzelle. In die Oktaederlücken sind die A-Atome in Ketten eingebaut. Mit zunehmend metallischem Charakter des B-Partners nehmen das c/a-Verhältnis und auch die heteropolen Kräfte zwischen A- und B-Partnern ab. Es überlagern sich homöopolare Kräfte durch Kopplung zwischen den d-Elektronen der A-Atome. Dabei legt das elektrische Leitungsverhalten nahe, für c/a > 1,633 diskrete d-Niveaus, für c/a < 1,633 dagegen Bänder anzunehmen. Wird das c/a-Verhältnis < 1,33, so können auch die Tetraederlücken der hexagonalen Grundzelle durch A-Atome besetzt werden, d. h. die Struktur wird in Richtung A₂B aufgefüllt. Hierdurch ergeben sich neue Nachbarschafts- und Bindungsverhältnisse. Näheren Aufschluß kann eine Untersuchung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie des elektrolytischen Überführungsverhaltens der Phasen liefern.

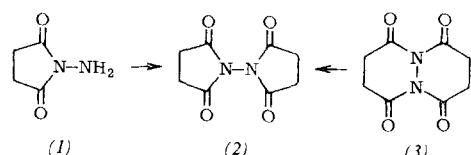
Untersucht wurden die Phasen in den Systemen NiSn und NiIn. Beide haben einen erheblichen Homogenitätsbereich. Durch Zonenschmelzen lassen sich definierte Zusammensetzungen (c_s) herstellen, die dem Temperaturmaximum im Zustandsdiagramm entsprechen. Elektrische und magnetische Eigenschaften ändern sich hierbei, wobei die elektrische Leitfähigkeit der NiSn-Phase ein ausgeprägtes Minimum bei der Zusammensetzung c_s zeigt. Die elektrolytische Überführung ergibt, daß bei der NiSn-Phase als wesentliche treibende Kraft die Feldkraft, bei der NiIn-Phase dagegen die Mitführungs kraft wirkt.

Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse legt nahe, daß in der Reihe NiIn, NiSn, NiSb das d-Band zunehmend aufgefüllt wird. Die elektrischen Eigenschaften lassen sich verstehen, wenn man zwischen den in Tetraederlücken angeordneten Ni-Atomen und den benachbarten B-Atomen eine Atombindung annimmt, die zu einem bindenden Dreierband führt. Dieses wäre bei der NiSn-Phase für die Zusammensetzung c_s gerade aufgefüllt.

[VB 786]

RUNDSCHEAUF

Über Synthese und Stabilität von N,N'-Bisuccinimidyl berichten E. Hedaya, R. L. Hinman und S. Theodoropoulos. N-Aminosuccinimid (1) reagiert mit Bernsteinsäureanhydrid in Essigsäure unter Bildung von N,N'-Bisuccinimidyl (2), Fp = 309–310 °C, in guter Ausbeute. LiAlH₄ reduziert (2) zu

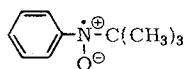


N,N'-Bipyrrolidinyl. (2) entsteht auch durch thermische Dehydratisierung von Bernsteinsäure und Hydrazinhydrat,

ebenfalls durch Erhitzen von (3) in Dioxan/HCl. Perhydro-1,4,6,9-tetraoxopyridazo[1,2-a]pyridazin (3), Fp = 250 °C (Zers.), bildet sich beim Kochen von cyclischem Bernsteinsäurehydrazid und Succinylchlorid in Toluol in 60 % Ausbeute. IR- und UV-Spektren stehen mit den Konstitutionen in Einklang. Nach 24 Std. Erhitzen von (2) auf 400–500 °C konnten 95 % (2) zurückgewonnen werden. / J. Amer. chem. Soc. 85, 3052 (1963) / ~Ma.

[Rd 808]

Phenyl-tert.butylnitroxid, ein neues freies Radikal, synthetisierten H. Lemaire, A. Rassat und A.-M. Ravet durch Einwirkung von tert. Butylmagnesiumchlorid auf Nitrobenzol und durch Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Nitro-tert.butanol. Das Radikal wurde mit Hilfe des paramagnetischen Elektronenresonanzspektrums identifiziert. Die Lebens-

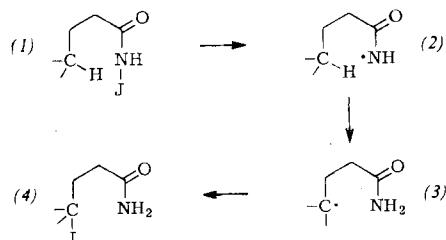


dauer des Radikals beträgt etwa eine Woche, so daß eine Reindarstellung möglich sein wird. / Bull. Soc. chim. France 1963, 1980 / -Ma. [Rd 855]

Poröse Gläser als stationäre Phasen in der Adsorptions-Gas-chromatographie untersuchten Ya. I. Yaschin, S. P. Zhdanov und A. V. Kiselev. Die porösen Gläser, die man durch Behandlung von Alkaliborsilikat-Gläsern mit Säuren und Wasser erhält, zeichnen sich durch eine einheitliche Porenstruktur aus, die durch die Zusammensetzung des Ausgangsglasses sowie die Auslaugungsbedingungen leicht beeinflußt werden kann. Außerdem läßt sich die Oberfläche poröser Gläser leicht chemisch modifizieren. Sehr feinporige Gläser (Porendurchmesser $\approx 10 \text{ \AA}$) wirken als Molekularsiebe und gestatten die Trennung niedrigsiedender Gase. Gläser mit einem mittleren Porendurchmesser (30–100 \AA) eignen sich für die Analyse niedrigsiedender Gase und Dämpfe, z. B. leichter Kohlenwasserstoffe. Grobporige Gläser (Porendurchmesser 300–500 \AA) können zur Trennung von Flüssigkeiten mit Siedepunkten bis etwa 200 $^{\circ}\text{C}$ verwendet werden. / 4. Symp. über Gas-Chromatographie, Leuna 1963, S. 402 / -Ko. [Rd 796]

Crustacyanin, der blaue Farbstoff der Hummerschalen, wurde von P. F. Zagalsky und D. F. Cheesman aus den Panzern des Hummers (*Homarus vulgaris*) durch Extraktion mit Natriumcitrat (pH = 5,5) isoliert. Der Farbstoff wurde als blaues Protein mit Ammoniumsulfat gefällt und an Calciumphosphat-Gel adsorbiert, mit sek. Na-/prim. K-phosphat bei pH = 7,0 eluiert und an DEAE-Cellulose chromatographiert. So erhaltenes Crustacyanin erwies sich als elektrophoretisch einheitlich. Crustacyanin ist ein Carotinprotein, mit Astaxanthin als prosthetischer Gruppe. Maxima liegen bei 278 und 630 $\text{m}\mu$ (stark), 320 und 370 $\text{m}\mu$ (schwach) und 600 $\text{m}\mu$ (Infektion), nach Entsalzen (Dialyse oder Gel-Filtration) treten durch Salzzugabe reversible Verschiebungen nach 595, 362 und 315 $\text{m}\mu$ auf. Die Molgewichtsbestimmung (Astaxanthin-Gehalt) zu 35000 zeigt, daß Crustacyanin das niedrigste bekannte Carotinprotein ist. / Proc. biochem. Soc. 1963, 21 P in Biochem. J. 89, No. 1 (1963) / -De. [Rd 824]

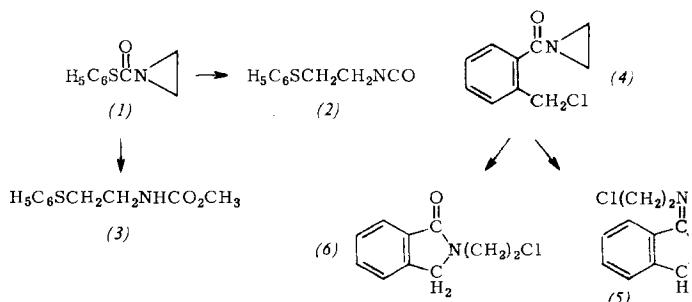
Eine neue Lactonsynthese beschreiben D. H. R. Barton und A. J. L. Beckwith. Reaktion von Amiden mit J_2 und Pb-Tetraacetat unter UV-Bestrahlung mit anschließender Hydrolyse liefert über die zunächst gebildeten N-Jodamide Lactone. Die γ -Lactonbildung verläuft über die Photolyse eines N-Jodamids (1) mit anschließender intramolekularer H-Übertragung (2) \rightarrow (3) und Kupplung des entstandenen Radikals mit Jod. Hydrolyse des γ -Jodamids (4) führt über ein γ -Iminolacton zu einem γ -Lacton.



Beispiele: 3β -Acetoxy-11-oxo- 5α -pregnan-20-carboxamid bildet in CHCl_3 (15°C , 5 Std.) 3β -Acetoxy-16 β -hydroxy-11-oxo- 5α -pregnan-20-carbonsäurelacton, $\text{Fp} = 265$ – 267°C , Ausbeute 55 %. o-Toluamid liefert 25 % Phthalid, Stearamid 60 % γ -Stearolacton, als Nebenprodukt δ -Stearolacton. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 335 / -Ma. [Rd 803]

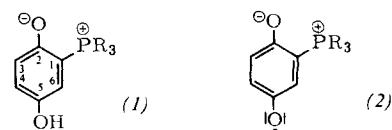
Neue Isomerisierungsreaktionen von Aziridin-Derivaten beschreibt H. W. Heine. 1-Phenylthiocarbonylaziridin (1) lagert sich in siedendem Xylool in das isomere 2-Phenylthio-äthylisocyanat (2) um ($8,2 \text{ g} \rightarrow 5,1 \text{ g}$). (1) bildet dagegen bei

Raumtemperatur unter Einwirkung von NaJ in Methanol N-2-Phenylthioäthylcarbamat (3) ($1 \text{ g} \rightarrow 1,05 \text{ g}$ Rohprodukt). Äquimolare Mengen von Phthaloylchlorid und Aziridin reagieren in triäthylamin-haltigem Äther unter Bildung von



N-2-Chloräthylphthalimid (Ausbeute 85 %). UV-Bestrahlung von 1-(o-Chlormethylbenzoyl)-aziridin (4) bewirkt langsame Isomerisierung zu 1-(2-Chloräthylimino)-phthalan (5). In siedendem Toluol wird (4) zu N-2-Chloräthylphthalimidin (6) isomerisiert. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2743 (1963) / -Ma. [Rd 804]

Phosphobetain-semichinon-Radikale erhielt E. A. C. Lucken aus tertären Phosphinen und Chinonen, die zu Betainen des Typs (1) reagieren und durch überschüssiges Chinon zu den Radikalen (2) oxydiert werden. Aus den ESR-Spektren kern- und P-substituierter sowie im Chinon-Teil perdeuterierter Derivate erhält man drei H- und eine P-Kopplungskonstante: $a_6 \approx 5,60$; $a_4 \approx 1,40$; $a_3 \approx 1,80$ und $a_P \approx 4$ bis 6 Gauss.



Nach der Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten ist zu vermuten, daß die Betain-Radikale in CH_2Cl_2 und Benzol zu Paaren und in phenolischen Lösungen mit Phenolen assoziiert sind. Die Spektren in tert. Butanol und Äthanol scheinen am ehesten denen der freien Betain-Radikale zu entsprechen. Die Radikal-Struktur (2) läßt sich wie folgt ableiten: Unter der begründeten Annahme einer positiven Einheitsladung auf dem Phosphor erhöht sich das Coulomb-Integral des mit P verbundenen Ring-C-Atoms um 0,758. Mit der MO-Methode erhält man die Elektronen-spindichten σ_i der sp^2 -hybridisierten Ring-C-Atome, woraus sich mit $a = Q_P \cdot \sigma_i$ ($Q_P = \text{const.} = 28 \text{ Gauss}$) die Ring-Protonen-Kopplungskonstanten a für o-, m- und p-Stellung zu 5,00, 2,05 und 1,40 Gauss ergeben, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. / J. chem. Soc. (London) 1963, 5123 / -Jg. [Rd 828a]

Haptenbindende „Antikörper“ durch Umfaltung von γ -Globulin in vitro erhielten P. Haux, P. W. Jungblut und F. Turba aus Kaninchen- γ -Globulin, in welchem etwa fünf Disulfidbrücken mit Mercaptoäthanol reduziert wurden. Bei der Reduktion entfaltet sich das γ -Globulin. Das reduktionsmittelreduzierte Kaninchen- γ -Globulin wurde mit Dinitrophenyl-Humanalbumin, das an Diäthylaminoäthylcellulose niedriger Kapazität gebunden war, in Kontakt gebracht und in Tris-Puffer ($\text{pH} = 7,0$) mit Sauerstoff oxydiert. Dabei faltete sich ein Teil des γ -Globulins um. Die Proteine wurden mit einer Lösung von Tris-Puffer und NaCl ($\text{pH} = 9,5$) unter Zusatz von ϵ -DNP-Lysin als dissoziierendem Hapten von der DEAE-Cellulose getrennt. Aus dem Eluat konnte das spezifisch umgefaltete γ -Globulin chromatographisch gewonnen werden. Der so erzeugte „Antikörper“ bindet pro Mol ca. 2 Mol des Haptens ϵ -Dinitrophenyl-lysin. Vor der Umfaltung betrug das Bindungsvermögen nur ca. 5 % dieses Wertes. Umgefaltetes und unverändertes γ -Globulin haben die gleiche Sedimentationskonstante. / Biochem. Z. 338 (1963) / -De. [Rd 839]