

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

MoCl_2 und NbCl_2 bilden Strukturen mit „molekelartigen“ Verbänden $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ bzw. $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{10}\text{Cl}_{2/2}]\text{Cl}_{2/2}$ [1]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die untersuchten Kristalle der Nb-Verbindung aus $\text{NbCl}_{2,33}$ 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. – TiJ_3 bildet einen neuen AB_3 -Typ [3], in welchem keine M–M-Paare auftreten. TiOBr kristallisiert im FeOCl -Typ. Für das ZrJ_4 konnte bisher nur festgestellt werden, daß dort keine tetraedrischen Baugruppen vorliegen, diese Verbindung also nicht zum SnJ_4 -Typ gehört.

Zusammenfassende Diskussionen zeigten: Aus AB-Strukturtypen lassen sich nur zwei elektrostatisch günstige AB_4 -Typen (Koordinationszahl 6) ableiten, der SnF_4 -Typ [4] und der NbJ_4 - oder NbCl_4 -Typ [5]. – Für oktaedrisch umgebene positiv geladene A-Teilchen lassen sich strukturelle Zusammenhänge für ternäre (und binäre) Verbindungen AY_jX_i ($i, j = 0, 1, \dots$) 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 $d(\text{M}–\text{M})$ 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 $d(\text{M}–\text{M})$. – 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. Kühnen 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 $d(\text{M}–\text{M})$ nahezu den gleichen Wert für die Energie dieser M–M-Bindungen (–30 kcal/Mol).

[VB 776]

Bindungsverhältnisse in intermetallischen Phasen vom NiAs-Typ

H. Weber, 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 heteropolaren 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 Leistungsverhalten 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 A_2B 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.

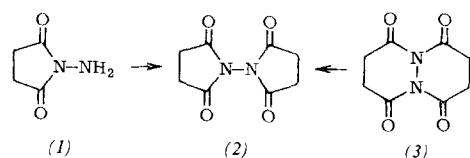
Untersucht wurden die Phasen in den Systemen NiSn und NiIn. Beide haben einen erheblichen Homogenitätsbereich. Durch Zonenschmelzen lassen sich definierte Zusammensetzungen (c_s) herstellen, die dem Temperaturmaximum im Zustandsdiagramm entsprechen. Elektrische und magnetische Eigenschaften ändern sich 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 Mitführungskraft 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]

RUNDSCHAU

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. LiAlH_4 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.butan. Das Radikal wurde mit Hilfe des paramagnetischen Elektronenresonanzspektrums identifiziert. Die Lebens-