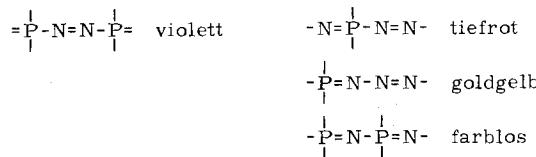


Intensität in allen untersuchten Fällen (1)–(6) zwischen den von $A-N=N-A$ und $B-N=N-B$ [12]. Offen bleibt daher zunächst der Mechanismus der Substituenteneinwirkung, da innerhalb einer LCAO/MO-Beschreibung neben induktiver Anhebung des n -Terms und konjugativer Senkung des π^* -Niveaus auch schwer abzuschätzende Einflüsse geeigneter d-Orbitale die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung bathochrom verschieben könnten. In diesem Zusammenhang werden diskutiert: die zugehörigen, doch keinen analogen Regeln folgenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, die nur geringfügigen Solvatochromie-Effekte und die unterschiedlichen Bandenformen der Verbindungsklassen (1)–(6). Für die Phosphor-azo-Verbindungen (1) und (2) lässt sich mit einer linearen Beziehung zwischen PO-Valenzschwingungsfrequenz und Substituenten-Elektronegativität, auf Grund der gleichartigen Absorption von $P=O$ -, $P=S$ - und $P=NR$ -Azosystemen sowie an Hand der Farbe weiterhin synthetisierter Phosphor-Stickstoff-Ketten



[13] die Konjugationssperrwirkung durch Phosphoratome der Koordinationszahl vier belegen.

Diese hier erstmals detailliert beschriebenen Substituenteneffekte haben allgemeinere Bedeutung: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anderer Chromophore unterliegen nach unseren Untersuchungen ähnlichen Beeinflussungen.

Die Chemie der TiO_2 -Oberfläche

H.-P. Boehm (Vortr.) und *M. Herrmann*, Heidelberg

Die frische Spaltfläche eines TiO_2 -Kristalls enthält Ti^{4+} - und O^{2-} -Ionen. Bei Wasser-Zutritt werden die Koordinationslücken an den Ti^{4+} -Ionen mit H_2O -Molekülen ausgefüllt, die jeweils ein Proton an die oberflächenständigen O^{2-} -Ionen abgeben. Durch diesen Protonenübergang werden die Ladungen besser ausgeglichen. Die beiden dabei entstandenen Hydroxyd-Ionen sind verschiedenartig gebunden. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Reaktivität, wie durch Untersuchungen an feinteiligem Anatas nachgewiesen wurde.

Durch Behandlung des TiO_2 mit Alkalifluorid-Lösungen werden die Hydroxyd-Ionen gegen Fluorid-Ionen ausgetauscht. Die freigesetzten Hydroxyd-Ionen lassen sich titrieren; ihre Menge ist von der spezifischen Oberfläche abhängig. Bei der Umsetzung des TiO_2 mit Thionylchlorid wurde die den Hydroxyd-Ionen äquivalente Menge Chlorid gebunden. Nach Schütteln mit Lösungen von basischem Aluminiumchlorid wurde pro Hydroxyd-Ion ein Aluminium-Ion adsorbiert. Bei einigen weiteren Reaktionen wurde ebenfalls ein äquivalenter Umsatz erzielt, z. B. bei der Neutralisation mit Alkali. Bei anderen Reaktionen, z. B. mit ungepufferter NaF -Lösung, mit Ammoniak oder mit Diazomethan, reagierte hingegen nur die Hälfte der Hydroxyd-Ionen.

Die stark polare TiO_2 -Oberfläche enthält bei der Berührung mit Luft stets etwas adsorbiertes CO_2 , das IR-spektroskopisch und durch chemische Analyse nachgewiesen wurde. NO_2 wird ebenfalls sehr fest adsorbiert; an der Oberfläche lassen sich Nitrat-Ionen nachweisen. Daneben befinden sich auf der Oberfläche des feinteiligen TiO_2 stets auch organische Verunreinigungen, welche vor den Untersuchungen entfernt werden mussten, um eine Reduktion der oberflächenständigen Ti^{4+} -Ionen zu verhindern. Durch die Reduktion erhält die TiO_2 -Oberfläche stark saure Eigenschaften, wie sich am Farbumschlag von adsorbiertem Dimethylamino-azobenzol erkennen lässt.

[12] *H. Bock, E. Baltin u. G. Rudolph*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

[13] *H. Bock u. W. Wiegräbe*, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).

Über die Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd

W. Bronger, Münster

Bei der Reaktion zwischen Lithium- und Nickeloxyd im Sauerstoffstrom bilden sich bei $650^\circ C$ unter Oxydation Mischkristalle der allgemeinen Formel $Li_xNi_{1-x}O$ ($0 < x \leq 0,66$). Solche Mischkristalle sind bei $x < 0,28$ kubisch (NaCl-Typ mit statistischer Kationen-Verteilung). Bei höheren Lithium-Gehalten erhält man geordnete Mischkristalle hexagonaler Symmetrie, in denen die Li^+ -Ionen bis zur Zusammensetzung der bekannten Phase $Li_{0,5}Ni_{0,5}O$ in jede zweite der zur hexagonalen Basis parallelen Kationenschichten eingebaut werden. Bei Mischkristallen mit $0,5 < x \leq 0,66$ wird Li^+ zusätzlich in die mit Nickel besetzten Schichten eingebaut, was bei der lithiumreichsten Grenzphase zu monokliner Symmetrie führt.

Magnetische Messungen ergeben für die ungeordneten Mischkristalle Antiferromagnetismus, für geordnete mit $x < 0,5$ bei tiefen Temperaturen Ferrimagnetismus, für solche mit $x > 0,5$ Paramagnetismus. Für die ungeordneten lithiumarmen Mischkristalle wird eine dem NiO entsprechende magnetische Struktur angenommen. Mischkristalle mit $x = 0,30$, der unteren Grenze für eine Ordnung der Li^+ -Ionen in alternierenden Kationenschichten, sind bereits bei tiefen Temperaturen schwach ferrimagnetisch. Dieser Ferrimagnetismus ist am stärksten bei Proben der Zusammensetzung $Li_{0,37}Ni_{0,63}O$ ausgeprägt. Die $1/\chi_M - T$ -Kurve zeigt den für ferrimagnetische Stoffe charakteristischen Verlauf mit einer Curie-Temperatur von $\approx 270^\circ K$. Nach *Neel* kann man den Ferrimagnetismus dadurch erklären, daß die magnetischen Kopplungen der Nickel-Ionen nicht wie im NiO zu einer Kompensierung der Momente führen, weil hier Nickel-Ionen durch Lithium-Ionen geordnet in jeder zweiten Kationenschicht ersetzt werden. Da bei Mischkristallen mit $x \geq 0,5$ jede zweite Kationenschicht mit Lithium-Ionen voll besetzt ist, können hier ferrimagnetische Wechselwirkungen nicht mehr auftreten. In Übereinstimmung damit sind Mischkristalle mit $x \geq 0,5$ paramagnetisch, nahe der – nicht ganz erreichten – Grenzzusammensetzung $Li_{0,67}Ni_{0,33}O$ fast unmagnetisch.

IR-Spektrum des Phenazins

W. Bruhn, Freiburg/Br.

Phenazin besitzt als freies Molekül die Symmetrie D_{2h} . Im monoklinen Kristall (Raumgruppe $P2_1/a = C_{2h}^5$ [14]) ist diese Symmetrie nur wenig gestört, und die Moleküle als Einheiten im Kristall können als Pseudo- D_{2h} -Moleküle aufgefaßt werden. Die $3N - 6 = 60$ Grundschwingungen erscheinen in folgenden Darstellungen bzw. Schwingungsrassen:

ebene Schwingungen: $11 A_g + 10 B_{1g} + 10 B_{2u} + 10 B_{3u}$;
nicht-ebene Schwingungen: $4 B_{2g} + 5 B_{3g} + 5 A_u + 5 B_{1u}$.

Hierzu sind im IR-Spektrum des ungestörten Moleküls nur die Rassen B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} zu beobachten, denen Dipolmomentänderungen senkrecht zur Ringebene, entlang der kurzen und entlang der langen Molekülachse entsprechen. Bei Störung der D_{2h} -Symmetrie durch Nachbarn im Kristallgitter werden schließlich auch die Schwingungen der Rasse A_u IR-spektroskopisch beobachtbar.

Es wurden die IR-Spektren von Phenazin-Gas, -Lösung und -Kristall verglichen, wobei die konstante Bandenlage die nur schwachen Wechselwirkungen zwischen gleichwertigen Molekülen in der Elementarzelle beweist. Im Vergleich zum Anthracen-Spektrum [15] fällt hier die Faktorgruppen-Auspaltung auch bei CH -Deformationsschwingungen der Rassen A_u und

[14] *F. H. Herbstein u. G. M. J. Schmidt*, Acta crystallogr. 8, 399, 406 (1955).

[15] *W. Bruhn u. R. Mecke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 543 (1961).

B_{2u} (neben B_{1u}) auf, während sie beim Anthracen auf die Rasse B_{1u} beschränkt bleibt. Dies ist offenbar auf schwache zwischenmolekulare $N\cdots H$ -Brücken zurückzuführen.

Mit Hilfe des IR-Dichroismus [15] konnte das IR-Spektrum des Phenazins weitgehend zugeordnet werden (Frequenzen in cm^{-1}):

A_u : 1000 γ , 862/858 γ , 743 Γ , 478 Γ ;
 B_{1u} : 958 γ , 752 γ , 394 Γ ;
 B_{2u} : 3045 v , 3016 v , 1625 ω , 1478 ω , 1365 ω , 1140 δ , 1115 δ , 904 Δ , 660 Δ , 247 Δ ;
 B_{3u} : 3092 v , 3061 v , 1510 ω , 1430 ω , 1360 ω , 1325 ω , 1209 δ , 998 δ , 821 Δ , 597 Δ .

Substitutionsreaktionen am Di-benzol-chrom(0)

E. O. Fischer und H. Brunner (Vortr.), München

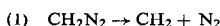
Die von uns gefundene Metallierung des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ mit Amylnatrium [16] versuchen wir seit längerem für die Darstellung bisher nicht zugänglicher $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Derivate auszuarbeiten. In diesem Zusammenhang wurden Abfangreaktionen mit den Carbonyl-Verbindungen CO_2 , HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ durchgeführt. Aus dem anfallenden Gemisch ließen sich die vorzugsweise interessierenden Monosubstitutionsprodukte vom Typ Aromat-benzol-Cr(0) durch Chromatographie an Al_2O_3 rein erhalten. Die primären und sekundären Alkohole sind außerordentlich leicht dehydrierbar. Mit den dabei entstehenden Carbonyl-Verbindungen und mit dem über das Carboxylat erhaltenen Monomethylester gelangen LiAlH_4 -Reduktionen und Grignard-Additionen.

Die Reaktionen der organischen Seitenketten zeigen teilweise einen bemerkenswerten Substituenteneffekt des Di-benzol-chrom-Restes. Die Substituenten beeinflussen aber auch den komplexen Molekülteil. Komplexe mit gesättigten Substituenten, deren induktiver Effekt nicht wesentlich von dem des Wasserstoffs abweicht, gleichen in Farbe und Oxydationsempfindlichkeit der Cr(0)-Verbindungen und in Säurelabilität und Unbeständigkeit der Cr(I)-Verbindungen dem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Beispiele dafür sind: Benzylalkohol-benzol-chrom(0), α -Phenyläthanol-benzol-chrom(0), Benzhydrol-benzol-chrom(0) und Tritylcarbinol-benzol-chrom(0). Erheblich andere Eigenschaften haben die Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in Konjugation zum Di-benzol-chrom-Rest, wie Benzoësäuremethylester-benzol-chrom(0), Benzoephonon-benzol-chrom(0), Acetophenon-benzol-chrom(0) und Benzaldehyd-benzol-chrom(0).

Zur Energie des Diazomethan-Zerfalls

G. von Bünau (Vortr.), *P. Potzinger* und *G. O. Schenck*, Mülheim/Ruhr

Zahlreiche Umwandlungen des Diazomethans lassen sich auf Reaktionen eines nach



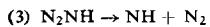
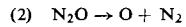
entstehenden freien Methylen (Carbens) zurückführen.

Die Bildungswärme des Methylen läßt sich aus dem von Herzberg spektroskopisch ermittelten C-H-Abstand im CH_2 halbempirisch berechnen. Man kann zeigen, daß die C-H-Dissoziationswärmen der Spezies CH_4 , CH_3 , CH_2 und CH linear von den Überlappungsintegralen der an der C-H-Bindung beteiligten Orbitale abhängen sollten.

Damit erhält man 104 bzw. 109 kcal/Mol für die bisher nur ungenau bekannten Dissoziationswärmen von CH_3 bzw. CH_2 . Aus thermochemischen Daten läßt sich damit die Bildungswärme des Methylen zu 85 kcal/Mol berechnen, was gut mit anderen halbempirischen Berechnungen sowie mit neueren

[16] *E. O. Fischer u. H. Brunner*, *Z. Naturforsch.* *16b*, 406 (1961); *Chem. Ber.* *95*, 1999 (1962).

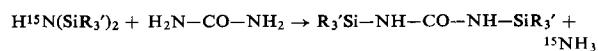
massenspektrometrischen und kinetischen Ergebnissen übereinstimmt. Diese Bildungswärme des Methylen führt zu einer Endothermizität (und damit zu einem unteren Grenzwert der Aktivierungsenergie) für die Reaktion (1) von $\Delta H_{(1)} = +36$ kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie von Reaktion (1) sollte in der gleichen Größenordnung liegen wie die der analogen Reaktionen (2) und (3), die von anderen Autoren zu 59 bzw. 37 kcal/Mol bestimmt worden sind:



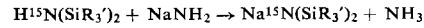
Bildung und Eigenschaften von Alkali-disilylamiden

H. Bürger (Vortr.) und *H. Seyffert*, Graz (Österreich)

Die farblosen, kristallinen Alkali-disilyamide $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ [$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ($\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$), Rb ($\text{Fp} = 178^\circ\text{C}$), Cs ($\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$)] bilden sich durch Metallierung von $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$ mit MX [$\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{H}, \text{NH}_2$]. Mit ^{15}N -markiertem $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$ [$\text{R}' = \text{CH}_3$] wurde nachgewiesen, daß im Gegensatz zur Harnstoff-Silylierung nach

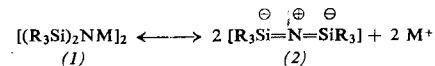


die Reaktion



eine echte Metallierung ist.

$\text{LiN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ lassen sich unzersetzt destillieren. Die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ lösen sich gut in aromatischen, aber wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen; ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem elektropositivem Charakter von M ab. Die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ reagieren mit praktisch allen polaren Lösungsmitteln und addieren als Lewis-Basen NH_3 , Pyridin, Äther, Tetrahydrofuran und $\text{HN}(\text{SiR}_3)_2$. In Benzol liegen die Verbindungen $\text{MN}(\text{SiR}_3)_2$ (1) dimer vor; solche Lösungen sind ebenso wie Schmelzen nichtleitend. In flüssigem NH_3 bildet $\text{KN}(\text{SiR}_3)_2$ hingegen eine stark leitende Lösung, in der doppelte Umsetzungen, z.B. mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ zum explosiven $\text{AgN}(\text{SiR}_3)_2$, möglich sind. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß mit abnehmender Elektronegativität des Kations die Beteiligung salzartiger Strukturen (2) wächst.



Zur Darstellung anderer Metall-disilyamide eignet sich $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ in Tetrahydrofuran oder Äther am besten. So konnten mit Übergangsmetall-halogeniden äußerst hydrolyseempfindliche Silylamide der Elemente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Hg erhalten werden.

Zur Struktur des Trimethylammoniummethyliids

H. Daniel (Vortr.) und *J. Paetsch*, München

Bei der Reaktion von Tetramethylammoniumbromid mit lithiumorganischen Verbindungen entsteht Trimethyl-lithium-methylammoniumbromid und nicht wie in der Literatur beschrieben ein Komplex des Trimethylammonium-methyliids mit Lithiumbromid. Der Nachweis der metallorganischen Bindung wurde durch Transmetallierungsreaktionen mit Diphenylquecksilber erbracht.

Trimethyl-lithiummethylammoniumbromid reagiert mit Alkylhalogeniden vorwiegend in Eliminierungsreaktionen; die Substitutionsreaktion spielt nur eine untergeordnete Rolle. Mit elektrophilen Partnern entstehen CH -acide Verbindungen, welche durch überschüssiges Reagens in ihr Anion überführt werden, welches Folgereaktionen eingeht. Bei der Reaktion von Trimethyl-lithiummethylammoniumbromid mit Kohlendioxid entsteht so eine substituierte Aminomalonsäure.