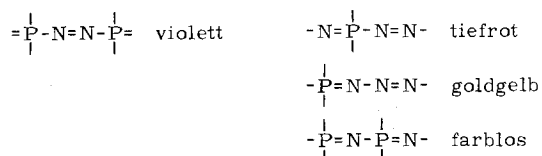


Intensität in allen untersuchten Fällen (1)–(6) zwischen denen von $A-N=N-A$ und $B-N=N-B$ [12]. Offen bleibt dagegen zunächst der Mechanismus der Substituenteneinwirkung, da innerhalb einer LCAO/MO-Beschreibung neben induktiver Anhebung des n -Terms und konjugativer Senkung des π^* -Niveaus auch schwer 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-Elektro negativität, 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 Konjugationssperrewirkung 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 -Molekeln 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 ungepuffertem NaF-Lösung, mit Ammoniak oder mit Diazomethan, reagierten 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 Baueinheiten im Kristall können als Pseudo- D_{2h} -Moleküle aufgefaßt werden. Die $3N - 6 = 60$ Grundschrwingungen 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} .

Hiervon 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. Herbst 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...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 ν, 3016 ν, 1625 ω, 1478 ω, 1365 ω, 1140 δ, 1115 δ,
904 Δ, 660 Δ, 247 Δ;

B_{3u} : 3092 ν, 3061 ν, 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

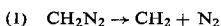
Die von uns gefundene Metallierung des Cr(C₆H₆)₂ mit Amylnatrium [16] versuchen wir seit längerem für die Darstellung bisher nicht zugänglicher Cr(C₆H₆)₂-Derivate auszuarbeiten. In diesem Zusammenhang wurden Abfangreaktionen mit den Carbonyl-Verbindungen CO₂, HCHO, CH₃CHO, C₆H₅CHO und (C₆H₅)₂CO durchgeführt. Aus dem anfallenden Gemisch ließen sich die vorzugsweise interessierenden Monosubstitutionsprodukte vom Typ Aromat-benzol-Cr(0) durch Chromatographie an Al₂O₃ 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 LiAlH₄-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 Säurestabilität und Unbeständigkeit der Cr(I)-Verbindungen dem Cr(C₆H₆)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 C=O-Doppelbindung in Konjugation zum Di-benzol-chrom-Rest, wie Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0), Benzophenon-benzol-chrom(0), Acetophenon-benzol-chrom(0) und Benzaldehyd-benzol-chrom(0).

Zur Energie des Diazomethan-Zerfalls

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

Zahlreiche Umwandlungen des Diazomethans lassen sich auf Reaktionen eines nach



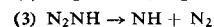
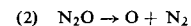
entstehenden freien Methylens (Carbens) zurückführen.

Die Bildungswärme des Methylens läßt sich aus dem von Herzberg spektroskopisch ermittelten C-H-Abstand im CH₂ halbempirisch berechnen. Man kann zeigen, daß die C-H-Dissoziationswärmen der Spezies CH₄, CH₃, CH₂ 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 CH₃ bzw. CH₂. Aus thermochemischen Daten läßt sich damit die Bildungswärme des Methylens 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).

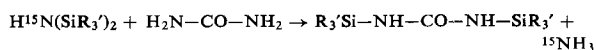
massenspektrometrischen und kinetischen Ergebnissen übereinstimmt. Diese Bildungswärme des Methylens führt zu einer Endothermizität (und damit zu einem unteren Grenzwert der Aktivierungsenergie) für die Reaktion (1) von ΔH₍₁₎ = +36 kcal/Mol. Die Aktivierungsenergie von Reaktion (1) sollte in der gleichen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



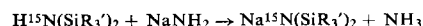
Bildung und Eigenschaften von Alkali-disilylamiden

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

Die farblosen, kristallinen Alkali-disilylamide MN(SiR₃)₂ [M = Li, Na, K (Fp = 165 °C), Rb (Fp = 178 °C), Cs (Fp = 195 °C)] bilden sich durch Metallierung von HN(SiR₃)₂ mit MX [X = Alkyl, Aryl, H, NH₂]. Mit ¹⁵N-markiertem HN(SiR₃)₂ [R' = CH₃] wurde nachgewiesen, daß im Gegensatz zur Harnstoff-Silylierung nach

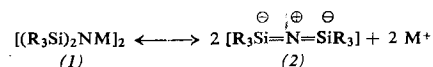


die Reaktion



eine echte Metallierung ist.

LiN(SiR₃)₂ und NaN(SiR₃)₂ lassen sich unzersetzt destillieren. Die Verbindungen MN(SiR₃)₂ lösen sich gut in aromatischen, aber wenig in aliphatischen Kohlenwasserstoffen; ihre Löslichkeit nimmt mit steigendem elektropositivem Charakter von M ab. Die Verbindungen MN(SiR₃)₂ reagieren mit praktisch allen polaren Lösungsmitteln und addieren als Lewis-Basen NH₃, Pyridin, Äther, Tetrahydrofuran und HN(SiR₃)₂. In Benzol liegen die Verbindungen MN(SiR₃)₂ (1) dimer vor; solche Lösungen sind ebenso wie Schmelzen nichtleitend. In flüssigem NH₃ bildet KN(SiR₃)₂ hingegen eine stark leitende Lösung, in der doppelte Umsetzungen, z.B. mit Ag(NH₃)₂Cl zum explosiven AgN(SiR₃)₂, möglich sind. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß mit abnehmender Elektronegativität des Kations die Beteiligung salzartiger Strukturen (2) wächst.



Zur Darstellung anderer Metall-disilylamide eignet sich NaN(SiR₃)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 Trimethylammoniummethylids

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

Bei der Reaktion von Tetramethylammoniumbromid mit lithiorganischen Verbindungen entsteht Trimethyl-lithium-methylammoniumbromid und nicht wie in der Literatur beschrieben ein Komplex des Trimethylammonium-methylids 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 Kohlendioxyd entsteht so eine substituierte Aminomalonsäure.