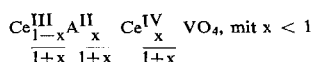


Über Phosphate, Arsenate und Vanadate des Typs $A_{0,5}^{II}A_{0,5}^{IV}B^{VO}_4$ mit Zirkon- oder Huttonitstruktur

H. Schwarz, Karlsruhe

Die Phosphate, Arsenate und Vanadate des Typs $A_{0,5}^{II}Th_{0,5}B^{VO}_4$ ($BV = P, As, V$) [125] kristallisieren mit den Ionen $A^{II} = Ba, Pb, Sr, Ca$ und Cd im Huttonit- $(ThSiO_4)$ oder Zirkongitter $(ZrSiO_4)$, nur $Pb_{0,5}Th_{0,5}VO_4$ kann auch in der Scheelitstruktur vorkommen. Das Zirkongitter wird mit abnehmender Größe der zweiwertigen Ionen und zunehmender Größe der B-Ionen begünstigt. Ein analoges Verhalten wurde bereits bei den Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten und Chromaten(V) [126] der Seltenen Erden (SE), $SEBVO_4$, beobachtet. Beim $Ca_{0,5}Th_{0,5}AsO_4$ und $Pb_{0,5}Th_{0,5}VO_4$ konnten je zwei Modifikationen mit Huttonit- und Zirkonstruktur nachgewiesen werden. Daneben bildet $Pb_{0,5}Th_{0,5}VO_4$ bei relativ niedrigen Temperaturen noch eine dritte Form mit Scheelitstruktur.

Entsprechende Verbindungen mit Cer als vierwertigem Ion sind nicht existenzfähig. Für die Vanadate mit $A^{II} = Sr, Ca$ und Cd besteht jedoch eine Mischkristallreihe mit Zirkonstruktur zwischen $Ce^{III}VO_4$ und der hypothetischen Verbindung $A_{0,5}^{II}Ce_{0,5}^{IV}VO_4$ mit der allgemeinen Formel

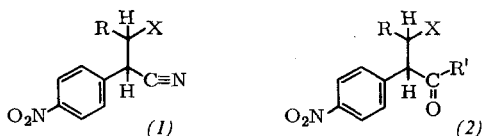


Die von A^{II} und der Temperatur abhängigen Maximalwerte von x und damit die Grenzglieder der Mischkristallphasen mit größtem Ce^{IV} - und damit gekoppeltem A^{II} -Gehalt wurden ermittelt.

β -Eliminierungen, die nach dem Carbanion-Mechanismus verlaufen

G. Schwenker, Karlsruhe

Der von C. K. Ingold [127] grundsätzlich diskutierte, aber erst in den letzten Jahren von J. Hine et al. [128] durch Deuteriumaustausch bewiesene E1cB-Mechanismus von β -Eliminierungen wurde bis jetzt nur an Beispielen mit extrem kurzlebigen Carbanion-Zwischenstufen beobachtet. Im Gegensatz dazu entstehen bei Eliminierungen von HX aus Verbindungen der Typen (1) und (2) unter basischen Bedingungen mesomeriestabilisierte, längerlebige und zudem farbige Carbanionen.



Zu diesem Ergebnis führten

1. Untersuchungen über den Ablauf der Vitalischen Farb-reaktion, mit der sich kleine Mengen Atropin durch eine intensiv violette Färbung zu erkennen geben, die auf Zusatz von z. B. KOH zu der mit HNO_3 eingedampften Probe eintritt. Das farbige Reaktionsprodukt ist das Carbanion des 4-Nitro-atropins, einer Verbindung des Typs (2) ($R = H, R' = O$ -Tropyl, $X = OH$), über das sich 4-Nitro-atropin und 4-Nitro-apoatropin miteinander ins Gleichgewicht setzen.

2. Untersuchungen über die Kondensationsreaktionen aromatischer Aldehyde mit 4-Nitrobenzylcyanid, die über das Carbanion einer Verbindung des Typs (1) ($R = Aryl, X = OH$) zu den entsprechenden Cyanstilbenen führen.

[125] Die Verbindungen entstehen beim Erhitzen von A^{II} -Oxyd, -Carbonat oder -Nitrat mit Th-Nitrat und $(NH_4)_2HBVO_4$ im stöchiometrischen Verhältnis auf 600–1300 °C je nach dem vorliegenden Fall.

[126] H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 323, 44, 275 (1963).

[127] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, S. 422, 423.

[128] Z. B. J. Hine, R. Wiesboeck u. O. B. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 83, 1222 (1961).

Vergleichende röntgenometrische, magnetochemische und spektralphotometrische Untersuchungen an Hexahalogeno-Komplexen des vierwertigen Technetiums und Rheniums

K. Schwochau, Jülich und Köln

Kalium- und Rubidium-fluorotechnetat(IV) und -rhenat(IV) kristallisieren im hexagonalen $K_2[GeF_6]$ -Gitter, die Rubidiums- und Kaliumsalze der übrigen Halogeno-Komplexe im $K_2[PtCl_6]$ -Gitter. Die Kaliumsalze der Jodo-Komplexe sind niedriger symmetrisch. Eigentümlicherweise ist die c-Achse der Elementarzellen der Fluorotechnetate länger, die a-Achse kürzer als die der Fluororhenate; die gleiche Erscheinung wurde auch bei den Alkalipertechnetaten und -perrhenaten des Scheelit-Typs festgestellt. Die Molvolumina der Technetium-Komplexe sind jedoch ausnahmslos kleiner als die der Rhenium-Komplexe.

Die paramagnetische Suszeptibilität der Verbindungen befolgt im untersuchten Bereich von 135 bis 290 °K das Curie-Weißsche Gesetz. Die magnetischen Momente μ der Halogenotechnetate(IV) sind größer als die der Halogenorhenate(IV); sie nehmen von den Fluoro- zu den Jodo-Komplexen zu. Im gleichen Sinne wachsen auch die negativen Werte der Weißschen Konstanten.

Fluorotechnetat und -rhenat absorbieren im langwelligen IR bei 574 bzw. 550 cm^{-1} , Chlorotechnetat und -rhenat bei 333 bzw. 319 cm^{-1} . Für die Bromo- und Jodo-Komplexe wurden im CsBr-Bereich keine Banden gefunden. Im nahen IR, im Sichtbaren und UV sind die Absorptionsspektren der Halogeno-Komplexe des Technetiums denen des Rheniums ähnlich, jedoch einfacher. Die den gleichen Ligandenfeld-Übergängen zuzuordnenden Banden sind bei den Technetium-Komplexen geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die experimentellen Befunde scheinen u. a. auf eine schwächere Bindung der Halogen-Liganden an das Technetium-Zentralatom hinzuweisen.

Die Druckabhängigkeit des Konzentrationsumschlags der Fluoreszenz kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

H.-P. Seidel (Vortr.) und B. K. Selinger, Stuttgart

Viele kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe bilden im angeregten Zustand nach $A + A^* \rightleftharpoons (AA)^*$ Dimere, deren Fluoreszenzspektren sich charakteristisch von denen der Monomeren unterscheiden. Lage und Einstellungsgeschwindigkeit des Dimerisationsgleichgewichts hängen für die einzelnen Verbindungen verschieden von Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels ab und können durch Druck beeinflusst werden. Es wurden drei Fälle untersucht: 1. Bei Pyren hängt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur von der Viskosität des Lösungsmittels ab; die Dimeren-Fluoreszenz nimmt mit zunehmendem Druck ab. 2. Wenn das Gleichgewicht zunächst eingestellt ist, die Einstellungsgeschwindigkeit bei höheren Drucken aber wieder viskositätsabhängig wird, bei 1,2-Benzanthracen über 2500 atm, so nimmt die Dimeren-Fluoreszenz mit zunehmendem Druck zunächst zu, dann aber wieder ab. 3. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts wird über den ganzen Untersuchungsbereich, bis 5000 atm, nicht durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst; dies trifft für 1,6-Dimethylnaphthalin zu, dessen Dimeren-Fluoreszenz mit steigendem Druck zunimmt.

Im Gleichgewichtsfall kann aus der Druckabhängigkeit der Fluoreszenz die Volumverringerng ΔV^* für das angeregte Dimer bestimmt werden. Man erhält für 1,2-Benzanthracen unter Berücksichtigung der Viskositätsänderung $\Delta V^* = -8,9 \text{ cm}^3/\text{Mol}$; ΔV^* ist wegen des möglicherweise nicht vollständig eingestellten Gleichgewichts als Mindestwert anzusehen. Für 1,6-Dimethylnaphthalin ergibt sich $\Delta V^* = -20 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. Das Volumen des Dimers ist, verglichen mit dem doppelten Molvolumen des 1,6-Dimethylnaphthalins ($2V = 220 \text{ cm}^3/\text{Mol}$), um rund 10 % kleiner. Pyren und 1,2-Benzanthracen wurden in sauerstoff-freien Lösungen in Toluol, 1,6-Dimethylnaphthalin in Isobutanol untersucht.