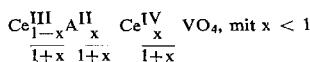


# Über Phosphate, Arsenate und Vanadate des Typs $A_{0,5}^{II}A_{0,5}^{IV}B^{V}O_4$ mit Zirkon- oder Huttonitstruktur

H. Schwarz, Karlsruhe

Die Phosphate, Arsenate und Vanadate des Typs  $A_{0,5}^{II}A_{0,5}^{IV}B^{V}O_4$  ( $B^V = P, As, V$ ) [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 Selteneren Erden (SE),  $SEB^V O_4$ , 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

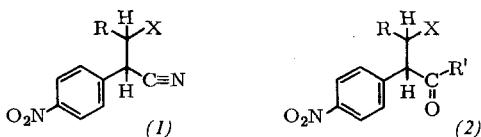


Die von  $A^{II}$  und der Temperatur abhängigen Maximalwerte von  $x$  und damit die Grenzglieder der Mischkristallphasen mit größtem  $Ce^{IV}$ - und damit gekoppeltem  $A^{II}$ -Gehalt wurden ermittelt.

## $\beta$ -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 ElcB-Mechanismus von  $\beta$ -Eliminierungen wurde bis jetzt nur an Beispielen mit extrem kurzelbigen 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 Faroreaktion, 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-Nitroatropins, einer Verbindung des Typs (2) ( $R = H, R' = O-Tropyl, X = OH$ ), über das sich 4-Nitroatropin und 4-Nitroapoatropin miteinander ins Gleichgewicht setzen.

2. Untersuchungen über die Kondensationsreaktionen aromatischer Aldehyde mit 4-Nitrobenzylcyanid, die über das Carbanion einer Verbindung des Typs (1) ( $R = Arly, X = OH$ ) 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  $600-1300^\circ C$  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 Rubidiumsalze 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  $290^\circ K$  das Curie-Weißsche Gesetz. Die magnetischen Momente  $\mu$  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.  $550\text{ cm}^{-1}$ , Chlorotechnetat und -rhenat bei  $333$  bzw.  $319\text{ cm}^{-1}$ . 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 Konzentrationumschlags 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 Einstellgeschwindigkeit des Dimerisationsgleichgewichts hängen für die einzelnen Verbindungen verschieden von Temperatur und Viscosität 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 Viscosität des Lösungsmittels ab; die Dimeren-Fluoreszenz nimmt mit zunehmendem Druck ab. 2. Wenn das Gleichgewicht zunächst eingestellt ist, die Einstellgeschwindigkeit bei höheren Drucken aber wieder viscositätsabhängig wird, bei 1,2-Benzanthracen über  $2500\text{ atm}$ , so nimmt die Dimeren-Fluoreszenz mit zunehmendem Druck zunächst zu, dann aber wieder ab. 3. Die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts wird über den ganzen Untersuchungsbereich, bis  $5000\text{ atm}$ , nicht durch die Viscosität 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 Volumverringerung  $\Delta V^*$  für das angeregte Dimere bestimmt werden. Man erhält für 1,2-Benzanthracen unter Berücksichtigung der Viscositätsänderung  $\Delta V^* = -8,9\text{ cm}^3/\text{Mol}$ ;  $\Delta V^*$  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 Dimeren 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.