

Zellvolumina über der OZ aufgetragen werden. Das Auftreten der Gadoliniummecke scheint in hohem Maße auch vom Strukturtyp abzuhängen.

56

β -Aminoäthylierung von Malonestern und β -Ketoestern mit Aziridinen

H. Stamm, Marburg

54

Stabilitäts- und Koordinationsverhältnisse bei Alkalichlorometallaten(II) der leichten Übergangselemente

H. J. Seifert, Gießen

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurden die Zustandsdiagramme einiger Systeme Alkalichloride/(Dichloride der leichten Übergangselemente) gemessen und so Zahl und Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen sowie deren relative Stabilitäten bestimmt. Durch Röntgenstrukturanalyse wurden die Koordinationsverhältnisse der Übergangsmetallionen ermittelt. Bis auf das Zn^{2+} -Ion betätigen sie alle die Koordinationszahl 6, haben daneben z.T. aber auch KZ = 4. Das Auftreten der Viererkoordination gerade bei den Verbindungen des Mn^{2+} bis Zn^{2+} beruht auf den gegenüber der ersten Hälfte der Gruppe (Ca^{2+} bis Cr^{2+}) verkleinerten Radien und der polarisierenden Wirkung der Ionen, die zum Zn^{2+} hin ansteigt. Zusätzlich bewirkt die „site-preference“-Energie der Kristallsfeldtheorie, daß z.B. im System $CsCl/NiCl_2$ als einzige stabile Verbindung das $CsNiCl_3$ mit Sechserkoordination auftritt. Für die in perowskitähnlichen Gittern kristallisierenden Doppelchloride $AMCl_3$ wird das Absinken der Stabilität mit kleiner werdendem Radius der Alkali-Ionen (A), das sich aus den Phasendiagrammen ablesen läßt und im Falle der Chloromanganate(II) durch lösungskalorimetrische Messungen bestätigt wurde, auf den größer werdenden Unterschied zwischen den Radien der Alkali-Ionen und des Chlorid-Ions zurückgeführt.

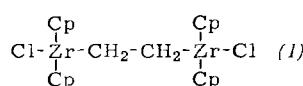
55

Reaktion von Triäthylaluminium mit Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)- und -zirkonium(IV)-Verbindungen

H. Sinn und E. Kolk [1], München

Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-chlorid wird durch überschüssiges Triäthylaluminium innerhalb weniger Zehntelsekunden zu Ti(III)-Verbindungen reduziert. Dabei wird Gas entbunden, das aus 50% Äthan, 45% Äthylen und 5% C₄-Kohlenwasserstoffen besteht. Wird das Gas in Fraktionen aufgefangen, so enthalten die ersten einen Äthan-, die letzten einen Äthylenüberschuß.

Die entsprechende Zirkonverbindung reagiert ebenfalls mit Triäthylaluminium. Das entbundene Gas besteht jedoch ausschließlich aus Äthan. Die Reaktion verläuft langsam, und es entsteht eine gelbe, diamagnetische Verbindung, die durch Digerieren mit Tetrahydrofuran vom Aluminium befreit werden kann. Die aluminiumfreie Verbindung nimmt pro Zr-Atom ein Molekül HCl auf und gibt ein halbes Molekül Äthan frei. Es wird daher vermutet, daß die Struktur (1) vorliegt (Cp = Cyclopentadienyl).

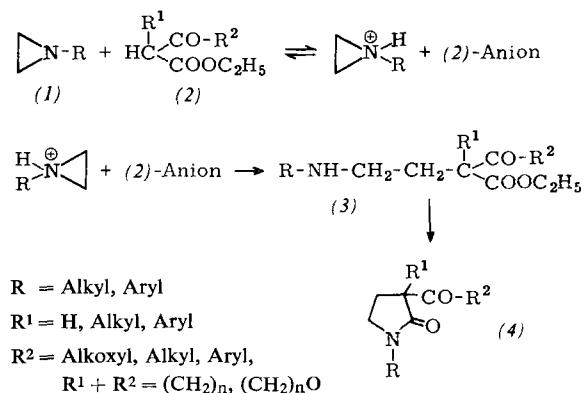


Die Annahme einer analogen Titan-Verbindung, die unter Äthylenabspaltung und Bildung von Ti(III)-Verbindungen zerfällt, erklärt die im Vergleich zur Äthanentwicklung verzögerte Äthylenentwicklung.

Das bei der Reduktion abgespaltene, aus einer Äthylgruppe stammende Äthan übernimmt das sechste Wasserstoffatom stets aus einer Methylgruppe (nicht aus der Methylengruppe) eines anderen Äthylrestes.

[1] Auszug aus der Dissertation von E. Kolk, Technische Hochschule München, 1964.

Die substituierende Ringöffnung von Aziridinen (1) durch die Anionen von Malonestern oder β -Ketoestern (2) gelingt oberhalb 100 °C in Gegenwart eines größeren Überschusses an Ester, der (1) durch Protonierung reaktionsfähig macht:



Die Ausbeuten sind gering, da das vorgelagerte Protonierungs-gleichgewicht ungünstig liegt und das (2)-Anion durch Konkurrenzreaktionen mit freiem Ester verbraucht wird. Setzt man aber das (2)-Anion in Form des wenig dissoziierenden Li-Chelats ein (aromatische Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel) und beeinflußt gleichzeitig das Protonierungsgleichgewicht durch Zugabe von Li-Salzen als Lewis-Säuren im gewünschten Sinne, so erhält man bei 80–145 °C befriedigende Ausbeuten (bis 70 %) an (4). Der Überschuß an Ester (2) ist nahezu vollständig wiederzugewinnen.

Als Nebenprodukt entstehen aus (3) und (2) offenkettige Amide.

Bei einem 2,2-Dimethylaziridin greift das (2)-Anion an der unsubstituierten 3-Stellung an.

Das Primärprodukt (3) läßt sich bei sperrigen Substituenten R (tert. Butyl, o-Tolyl) fassen.

57

Aktivierung von Molekülschwingungsbanden durch Fehlordnung in Kristallen

W. Sterzel, Frankfurt/Main

Von den möglichen Normalschwingungen eines Moleküls hoher Symmetrie sind gewöhnlich diejenigen IR-inaktiv, bei denen während der Schwingung keine Dipolmomentänderung auftritt. Beim Einbau solcher Moleküle oder auch komplexer Ionen in ein Kristallgitter kann die Symmetrie erhalten bleiben, so daß einige Molekülschwingungen weiterhin IR-inaktiv bleiben, es kann aber auch eine Symmetrierniedrigung durch das Kristalfeld zu einer Aktivierung dieser Schwingungsbanden führen. Bei Kristallen, welche die Symmetrie der eingebauten Moleküle nicht erniedrigen, sollten lokale Gitterstörungen eine Aktivierung von Schwingungsbanden bewirken.

Versuche an Calcit, Cadmiumcarbonat und Natriumnitrat zeigten, daß ein solcher Effekt tatsächlich beobachtet werden kann. Die IR-inaktive, symmetrische Valenzschwingung ν_1 des CO_3^{2-} -Anions im Calcit und im Cadmiumcarbonat konnte durch intensive plastische Verformung aktiviert werden. Die infolge der Fehlordnung neu auftretende Bande liegt beim Calcit bei 1085 cm⁻¹, beim Cadmiumcarbonat bei 1076 cm⁻¹. Die Fehlordnung läßt sich röntgenographisch nachweisen. Außer der Aktivierung neuer Banden verur-