

## Beziehungen zwischen strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Vanadin-Spinellen

B. Reuter, Berlin

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, Stuttgart, am 25. November 1965

Zwischen den Spinellen  $\text{Mg}(\text{V}_2^{\text{III}})\text{O}_4$  und  $\text{Mg}(\text{MgV}_2^{\text{IV}})\text{O}_4$  (in Klammern: die Ionen in den Oktaederlücken), von denen der Vanadin(IV)-Spinell infolge teilweiser Disproportionierung nicht phasenrein zu erhalten ist, existieren Mischkristalle der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{V}_{2-x}^{\text{IV}}\text{V}_{2-2x}^{\text{III}})\text{O}_4$  im Bereich  $0 \leq x \leq 0,66$ . Da mit steigendem  $x$  je zwei  $\text{V}^{3+}$ -Ionen durch  $(\text{Mg}^{2+} + \text{V}^{4+})$  ersetzt werden, liegt hier ein Halbleitersystem mit kontrollierter Valenz vor, das etwa mit dem System  $\text{Li}_x\text{Ni}_x^{\text{III}}\text{Ni}_{1-2x}^{\text{II}}\text{O}$  zu vergleichen ist. Entsprechend den für dieses System vor allem von *Jonker* und *van Houten*<sup>[1]</sup> entwickelten Vorstellungen können die elektronischen Verhältnisse im System  $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  mit einem Modell lokalisierter 3d-Elektronen-Niveaus gedeutet werden. Das Minimum des spezifischen Widerstands  $\rho$  liegt bei  $x = 0,15$ . Eine Diskussion der Werte der Thermokraft  $\Theta$  weist auf die Möglichkeit hin, daß ein Teil der  $\text{V}^{3+}$ -Ionen auch mit zwei Defektelektronen belegt werden kann.

Das entsprechende Titansystem  $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Ti}_x^{\text{IV}}\text{Ti}_{2-2x}^{\text{III}})\text{O}_4$  konnte dagegen nur im Bereich  $x \geq 0,65$  phasenrein erhalten werden. Eine Disproportionierung des  $\text{Ti}^{4+}$ -Ions ist wegen seiner Edelgaskonfiguration ausgeschlossen, was auch in den Werten für  $\rho$  und  $\Theta$  zum Ausdruck kommt.

Während sich das System  $\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  ganz analog dem Mg-System verhält, zeigen die Vanadin-Spinelle der Eisen-Gruppe ein ganz anderes Verhalten: Im System  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  existiert eine lückenlose Mischkristallreihe im gesamten Bereich  $0 \leq x \leq 1$ . Daraus, daß hier keine Disproportionierung bei hohem  $x$  auftritt, daß  $\rho$  bei  $x = 1$  den kleinsten Wert hat und bei  $x > 0,65$  n-Leitung auftritt, sowie aus dem Aussehen der Produkte ist zu schließen, daß  $\text{Fe}_2\text{VO}_4$  keine  $\text{V}^{4+}$ -Ionen, sondern  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ - neben  $\text{V}^{3+}$ -Ionen enthält. Im System  $\text{Co}(\text{Co}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,9$ ) liegt der niedrigste Wert für  $\rho$  bei  $x = 0$ , was auf die Ausscheidung von metallischem Kobalt zurückzuführen sein dürfte. Ein  $\text{NiV}_2\text{O}_4$  ist nicht darstellbar, da  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen nicht die Tetraederplätze des Spinnellgitters besetzen. Dagegen konnten  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen auf Oktaederplätzen des Spinnellgitters in den Systemen  $\text{Mg}(\text{Ni}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  ( $x \leq 0,47$ ) und  $\text{Co}(\text{Ni}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  ( $x \leq 0,89$ ) eingebaut werden. Die elektrischen Eigenschaften des Systems  $\text{Mg}(\text{Ni}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  ähneln weitgehend denen des Systems  $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$ .

Diese Spinellsysteme enthalten auf Oktaederplätzen neben  $\text{V}^{3+}$ - und  $\text{V}^{4+}$ -Ionen auch Nichtvanadin-Ionen, wodurch  $\rho$  erhöht und  $\rho_{\text{min}}$  vom Verhältnis  $\text{V}^{3+}:\text{V}^{4+} = 1:1$  zu kleineren  $\text{V}^{4+}$ - und Fremdionen-Gehalten verschoben wird. Anders liegen die Verhältnisse beim  $\text{Li}(\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}})\text{O}_4$ , das fast so gut wie  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$  leitet. Es bildet eine lückenlose Mischkristallreihe  $\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_{2-x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}})\text{O}_4$ .  $\rho$  nimmt in dieser Reihe mit steigendem  $x$  stark ab;  $\Theta$  ist bei  $x > 0,5$  praktisch Null.

Eine quantitative Beschreibung des Verlaufs von  $\Theta$  in den Systemen  $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{V}_{2-x})\text{O}_4$  und  $\text{Li}_x(\text{Mg}_{1-x}\text{V}_2)\text{O}_4$  gelingt *Jaskowsky*<sup>[2]</sup> mit Hilfe eines Modells, das den Einfluß der Nichtvanadin-Ionen berücksichtigt. Durch eine statistische Analyse, die er auf Grund dieser Vorstellungen durchgeführt hat, gelingt es ihm auch, den Verlauf der Aktivierungsenergie des Ladungsträgersprungs – und damit von  $\rho$  – richtig wiederzugeben.

[VB 973]

[1] G. H. Jonker u. S. van Houten in F. Sauter: Halbleiterprobleme VI. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1961, S. 118.

[2] J. Jaskowsky, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

## Synthesen mit Zucker-mercaptalen

H. Zinner, Rostock

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 3. Dezember 1965

Die Regeln von *Hann* und *Hudson*<sup>[1]</sup> gestatten Aussagen über die Bildungstendenz cyclischer Acetale der Polyalkohole. Je nach sterischer Anordnung der acetalbildenden Hydroxygruppen und je nach Ringweite werden die Acetalringe als  $\beta\text{C}$ -,  $\beta$ -,  $\alpha\text{T}$ -,  $\alpha$ -,  $\beta\text{T}$ -,  $\gamma\text{T}$ - oder  $\alpha\text{C}$ -Ringe bezeichnet<sup>[2]</sup>. In dieser Reihenfolge nimmt bei den Benzyliden-Verbindungen die Bildungstendenz ab. Die zunächst für die Benzyliden-Derivate der Zuckeralkohole aufgestellten Regeln haben auch für alle Zucker-Derivate Gültigkeit, die gestreckte (nicht-cyclische) Struktur aufweisen. Dies wird an den Benzyliden-Derivaten der Pentosemercaptale, Pentose-dialkylacetale und der Pentonsäureester gezeigt. In der D-Ribose-, D-Xylose- und D-Lyxose-Reihe entstehen 2,4;3,5-, in der D-Arabinose-Reihe 2,3;4,5-Dibenzyliden-Verbindungen. Die Struktur der Verbindungen wird durch Synthese und Bleitetraacetat-Oxidation von Zwischenprodukten bewiesen.

Die aus den Dibenzyliden-Derivaten der Pentosemercaptale durch Abspalten von Mercaptan darstellbaren  $\text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4, \text{O}^5$ -Dibenzyliden-pentosen werden mit  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  in Dimethylformamid zu den entsprechenden Säuren oxidiert. Die daraus erhaltenen Methylester lassen sich in gut kristallisierende Dibenzyliden-Verbindungen der zugehörigen Pentite, Pentonsäurehydrazide, Pentonsäureamide, 1-Amino-1-desoxypentite und 5-Methylhexan-1,2,3,4,5-pentol überführen.

Durch Behandeln von Acetaten der Aldosemercaptale mit Brom erhält man Acetate der 1-Alkylthio-1-brom-1-desoxy-zuckeralkohole. Diese ergeben bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  1-Alkylthio-1-desoxyzuckeralkohole, beim Behandeln mit Alkoholen und Silbercarbonat Acetate der 1-Alkoxy-1-alkylthio-1-desoxyzuckeralkohole. Die letztgenannten Verbindungen ergeben beim Kochen mit Raney-Nickel in Äther O<sup>1</sup>-Alkyl-zuckeralkohol-acetate.

[VB 976]

[1] R. M. Hann u. C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 66, 1909 (1944).

[2] S. A. Barker u. E. J. Bourne, Advances Carbohydrate Chem. 7, 137 (1952).

## Tetrazoliumsalze als Hilfsmittel zur Diagnose des frischen Herzinfarkts

F. Bölsing, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Januar 1966

Ischämische Herzmuskelschädigungen geben sich durch einen verminderten Enzymgehalt infolge von Struktur- und Permeabilitätsänderungen an den Mitochondrien innerhalb der nekrotischen Bezirke zu erkennen. Änderungen im Gehalt an Succinat-Dehydrogenase (SDH) lassen sich mit Hilfe von Tetrazoliumsalzen nachweisen.

Um bereits kleinste Änderungen der SDH-Konzentration erfassen zu können, bedarf es einer Farbreaktion, die einen möglichst intensiven und von der Eigenfarbe des Gewebes abstechenden Farbton und einen guten Farbkontrast zwischen gesunden und ischämisch geschädigten Zonen liefert. Statt der üblichen Di-tetrazoliumsalze, meist Abkömmlingen des Benzidins oder Anisidins, kann man sehr viel einfacher und ohne deren Nachteile Monotetrazoliumsalze benutzen, sofern man das entstehende rote Formazan mit einer Schwermetallverbindung in eine stark farbige Komplexverbindung

überführt. In diesem Zusammenhang wurde das komplex-chemische Verhalten des Triphenylformazans und seiner Derivate, in denen eine Nitrogruppe und eine Methoxygruppe (jeweils in den p-Stellungen der Phenylreste) in den 27 möglichen Anordnungen kombiniert worden waren, gegenüber einigen Schwermetallsalzen untersucht. Es zeigte sich, daß allein Quecksilberacetamid für Organfärbungen geeignete Resultate ergibt. Triphenylformazan selbst reagiert mit Quecksilberacetamid zu einem sehr intensiv blauviolett Komplex. Mit Hilfe dieser Nachbehandlung ließ sich schon ein 35 Minuten alter experimenteller Herzinfarkt (Ratte, Ligatur des Hauptstammes der linken Coronararterie) nachweisen.

Am menschlichen Herzen verfährt man so, daß man die Blutreste aus den Herzhöhlen und den Herzkranzgefäßen mit physiologischer Ringerlösung herauspült, dann die Herzkranzgefäße mit einer Lösung von Triphenyltetrazoliumbromid durchspült und schließlich das ganze Herz in die Lösung hängt. Man inkubiert 10 bis 20 Minuten bei 37 °C, spült aus und wiederholt den Prozeß mit der Quecksilberacetamidlösung.

Triphenyltetrazoliumbromid gewinnt man durch Oxidation von Triphenylformazan mit einer Hypobromitlösung.

[VB 978]

## Assoziation und Ordnung in binären Systemen aus stellungsisomeren hydroxygruppenhaltigen Alkan-derivaten und unpolaren Mischungskomponenten

G. Geiseler, Leipzig

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 8. November 1965 und GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. November 1965

Infrarotspektroskopische und thermodynamische Untersuchungen über das Assoziationsverhalten der sich von n-Heptan und n-Octan ableitenden stellungsisomeren Alkohole, Oxime, Carbonsäuren und Hydroperoxide mit jeweils nur einer funktionellen Gruppe ergaben, daß die monofunktionell assoziierenden Isomeren bevorzugt Ketten und dreidimen-

sionale Strukturen, die bifunktionell assoziierenden Isomeren hingegen ausschließlich cyclische Dimere und Trimere bilden<sup>[1]</sup>.

Auch die thermodynamischen Überschußfunktionen ermöglichen einen indirekten Einblick in das Assoziationsverhalten, wie Untersuchungen an den binären Systemen der isomeren Octanole sowie der isomeren Octanoxime mit n-Heptan als Mischungspartner zeigten. Die aus Phasengleichgewichten bestimmten freien Überschußenthalpien lassen lediglich eine merkliche Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette erkennen. Sehr viel deutlicher dagegen sprechen die kalorimetrisch bestimmten Überschußenthalpien: Für sämtliche Oxime liegt der Maximalwert der Überschußenthalpie beim gleichen Molenbruch ( $x_{\text{Hept}} \approx 0,55$ ). Hieraus muß geschlossen werden, daß unverdünnten Oximen ein prinzipiell gleicher Ordnungszustand eigen ist; strukturelle Unterschiede wirken sich nur geringfügig aus.

Für 1-Octanol und 2-Octanol liegt das Maximum der Überschußenthalpie bei  $x_{\text{Hept}} \approx 0,65$ , für 3-Octanol und 4-Octanol dagegen deutlich verschoben bei  $x_{\text{Hept}} \approx 0,75$ . Offensichtlich ist der Ordnungszustand der ersten beiden Alkohole (unverdünnt oder in konzentrierten Lösungen) verschieden von dem der beiden anderen Alkohole. Im ersten Fall wird angenommen, daß die Molekeln in den Assoziaten bevorzugt linear, im zweiten Fall dagegen, daß sie parallelliegend verknüpft sind.

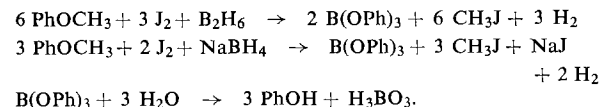
Die durch ein ausgeprägtes Minimum laufenden Überschußentropien der Oxime und Alkohole verhalten sich völlig analog. Sie sprechen dafür, daß sich im Mischungsbereich bis zu  $x_{\text{Hept}} \approx 0,95$  die Assoziante im Mittel wie stöchiometrisch einheitliche Komponenten verhalten und beim Mischen das n-Heptan in einen bestimmten Ordnungszustand zwingen. Erst im hochverdünnten Zustand werden die Assoziante aufgebrochen; dies wird besonders bei den Alkoholen durch die dann positiven Überschußentropien sichtbar.

[VB 974]

[1] G. Geiseler, Angew. Chem. 77, 352 (1965). — „Mono-“ und „bifunktionell“ assoziierende Molekeln unterscheiden sich dadurch, daß die assoziierende Gruppe im ersten Fall nur ein Atom mit Akzeptorwirkung, im zweiten dagegen zwei Atome mit Akzeptorwirkung besitzt.

## RUNDSCHAU

Eine neue Methode zur schnellen Spaltung von Äthern unter milden Bedingungen beschreiben L. H. Long und G. F. Freeguard. Sie basiert auf dem Befund, daß Borane oder Metallborhydride und Halogen, besonders J<sub>2</sub>, O–C-Bindungen spalten, wobei O–B- und C-Halogen-Bindungen gebildet werden. Die entstandenen Borate werden bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig hydrolysiert. Höhere



Borane als Diboran reagieren langsamer. NaBH<sub>4</sub> ist etwas weniger reaktionsfähig als LiBH<sub>4</sub>. Br<sub>2</sub> und Halogen-Halogen-Verbindungen, wie JCl, reagieren stärker als J<sub>2</sub>, sind aber weniger bequem anzuwenden. Die Äther können symmetrisch, unsymmetrisch, aliphatisch, aromatisch oder cyclisch sein. Die Spaltungsreaktion ist auch präparativ verwendbar: beispielsweise erhält man aus Tetrahydrofuran mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und J<sub>2</sub> in über 90-proz. Ausbeute 4-Jodbutan-1-ol. / Nature (London) 207, 403 (1965) / –Ma. [Rd 394]

Den „trans-Effekt“ von Liganden in planar-quadratischen Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen, d. h. die Tatsache, daß ein Ligand den Ersatz des ihm trans-ständigen Liganden mehr erleichtert als den cis-ständigen, prüften J. R. Durig,

R. Layton, D. W. Sink und B. R. Mitchell. Sie ermittelten aus IR-Spektren von cis- und trans-Palladium(II)-Komplexen PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Abhängigkeit der Pd–Cl-Valenzschwingungsfrequenz vom Liganden L (vgl. Tab.; von den beiden Pd–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen der cis-Komplexe sind nur die antisymmetrischen aufgeführt). Auf die Pd–Cl-Bindungen der cis-Komplexe wirkt der trans-Effekt von L, auf die der trans-Komplexe nicht. Aus den Tabellenwerten wird gefolgert, daß der trans-Effekt gesättigter stickstoffhaltiger Verbindungen nur auf elektrostatischer Schwächung der trans-Bindung beruht (die Substitution von H durch elektronenspendende Alkylgruppen bewirkt eine langwellige Verschiebung von  $\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$  gleichsinnig mit zunehmendem trans-Effekt). Die langwellige Verschiebung bleibt aus bei Liganden,

Ligand	NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Pyridin	H <sub>3</sub> CSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,6-Dithiaoctan
$\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$ [cm <sup>-1</sup> ] (trans-Verb.)	333	341	336	358	360	
$\tilde{\nu}_{\text{Pd-Cl}}$ [cm <sup>-1</sup> ] (cis-Verb.)	327	317	317	342		323

deren Stickstoff in einem aromatischen System gebunden ist, sowie bei schwefelhaltigen Liganden. Daraus ist zu schließen, daß bei solchen Liganden  $\pi$ -Bindungen mit den d<sub>π</sub>-Orbitalen des Metalls für den trans-Effekt mitverantwortlich sind. / Spectrochim. Acta 21, 1367 (1965) / –Hz. [Rd 395]