

Beziehungen zwischen strukturellen und elektrischen Eigenschaften von Vanadin-Spinellen

B. Reuter, Berlin

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

Zwischen den Spinellen $Mg(V_{2-x}^{III})O_4$ und $Mg(MgV^{IV})O_4$ (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 $Mg(MgxV_x^{IV}V_{2-x}^{III})O_4$ im Bereich $0 \leq x \leq 0,66$. Da mit steigendem x je zwei V^{3+} -Ionen durch $(Mg^{2+} + V^{4+})$ ersetzt werden, liegt hier ein Halbleiterystem mit kontrollierter Valenz vor, das etwa mit dem System $LixNi_x^{III}Ni_{1-x}^{II}O$ zu vergleichen ist. Entsprechend den für dieses System vor allem von Jonker und van Houten^[1] entwickelten Vorstellungen können die elektronischen Verhältnisse im System $Mg(MgxV_{2-x})O_4$ mit einem Modell lokalisierter 3d-Elektronen-Niveaus gedeutet werden. Das Minimum des spezifischen Widerstands ρ liegt bei $x = 0,15$. Eine Diskussion der Werte der Thermokraft Θ weist auf die Möglichkeit hin, daß ein Teil der V^{3+} -Ionen auch mit zwei Defektelektronen belegt werden kann.

Das entsprechende Titansystem $Mg(MgxTi_x^{IV}Ti_{2-x}^{III})O_4$ konnte dagegen nur im Bereich $x \geq 0,65$ phasenrein erhalten werden. Eine Disproportionierung des Ti^{4+} -Ions ist wegen seiner Edelgaskonfiguration ausgeschlossen, was auch in den Werten für ρ und Θ zum Ausdruck kommt.

Während sich das System $Mn(Mn_xV_{2-x})O_4$ ganz analog dem Mg-System verhält, zeigen die Vanadin-Spinelle der Eisengruppe ein ganz anderes Verhalten: Im System $Fe(Fe_xV_{2-x})O_4$ existiert eine lückenlose Mischkristallreihe im gesamten Bereich $0 \leq x \leq 1$. Daraus, daß hier keine Disproportionierung bei hohem x auftritt, daß ρ 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 Fe_2VO_4 keine V^{4+} -Ionen, sondern Fe^{2+} - und Fe^{3+} -neben V^{3+} -Ionen enthält. Im System $Co(Co_xV_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) liegt der niedrigste Wert für ρ bei $x = 0$, was auf die Ausscheidung von metallischem Kobalt zurückzuführen sein dürfte. Ein NiV_2O_4 ist nicht darstellbar, da Ni^{2+} -Ionen nicht die Tetraederplätze des Spinelgitters besetzen. Dagegen konnten Ni^{2+} -Ionen auf Oktaederplätzen des Spinelgitters in den Systemen $Mg(Ni_xV_{2-x})O_4$ ($x \leq 0,47$) und $Co(Ni_xV_{2-x})O_4$ ($x \leq 0,89$) eingebaut werden. Die elektrischen Eigenschaften des Systems $Mg(Ni_xV_{2-x})O_4$ ähneln weitgehend denen des Systems $Mg(MgxV_{2-x})O_4$.

Diese Spinelssysteme enthalten auf Oktaederplätzen neben V^{3+} - und V^{4+} -Ionen auch Nichtvanadin-Ionen, wodurch ρ erhöht und ρ_{min} vom Verhältnis $V^{3+}:V^{4+} = 1:1$ zu kleineren V^{4+} - und Fremdionen-Gehalten verschoben wird. Anders liegen die Verhältnisse beim $Li(V^{VIII}V^{IV})O_4$, das fast so gut wie $Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$ leitet. Es bildet eine lückenlose Mischkristallreihe $LixMg_{1-x}(V_{2-x}^{VIII}V_x^{IV})O_4$. ρ nimmt in dieser Reihe mit steigendem x stark ab; Θ ist bei $x > 0,5$ praktisch Null.

Eine quantitative Beschreibung des Verlaufs von Θ in den Systemen $Mg(MgxV_{2-x})O_4$ und $Lix(Mg_{1-x}V_2)O_4$ gelingt Jaskowsky^[2] 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 ρ – 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^[1] gestatten Aussagen über die Bildungstendenz cyclischer Acetale der Polyalkohole. Je nach sterischer Anordnung der acetalbildenden Hydroxygruppen und je nach Ringweite werden die Acetalringe als β C-, β -, α T-, α -, β T-, γ T- oder α C-Ringe bezeichnet^[2]. 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 $O^2,O^3;O^4,O^5$ -Dibenzyliden-pentosen werden mit CrO_3/H_2SO_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-desoxyzuckeralkohole. Diese ergeben bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ 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^1 -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 absteckenden 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