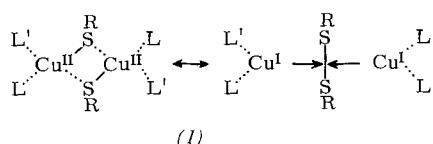


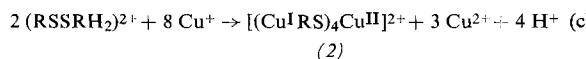
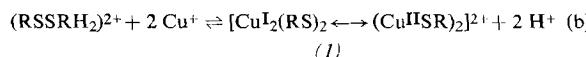
abläuft<sup>[1, 2]</sup>. Die Teilreaktion 3 verläuft jedoch nur dann vollständig von links nach rechts, wenn

- das gebildete  $\text{Cu}^+$  durch  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -spezifische Liganden thermodynamisch stabilisiert wird, am einfachsten durch überschüssiges  $\text{RS}^-$  ( $\rightarrow [\text{Cu}^{\text{I}}\text{SR}]_n$ , farblos)<sup>[3]</sup> und wenn
- die kinetischen Bedingungen erfüllt sind, daß entweder das hypothetische  $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{SR})^+$  radikalisch dissoziert ( $\rightarrow \text{Cu}^+ + \text{RS}^-$ ) oder mit sich selbst reagiert [ $\rightarrow (\text{CuSR})_2^{2+}$ ].

Die einfachste Möglichkeit, Bedingung b) ohne Aktivierung zu erfüllen, besteht in der Bildung eines zweikernigen Komplexes (1), in Analogie zu den von Busch et al.<sup>[4]</sup> beschriebenen Nickelmercaptiden. In einem solchen Komplex sind  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Mercaptid und  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Disulfid isoelektronisch und chemisch nicht zu unterscheiden.



Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Affinität zweiwertigen Schwefels, wie sie im farblosen  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Methioninkomplex<sup>[3]</sup> zum Ausdruck kommt. Auch Cystamin bildet mit  $\text{Cu}^+$  in wässriger Lösung einen Komplex, der jedoch tiefviolet und nach Freisetzung von einem Mol  $\text{H}^+$  pro Mol  $\text{Cu}^+$  maximal ausgebildet ist<sup>[3]</sup>. Für seine Bildung kommt Gleichung (b), d.h. eine Struktur gemäß (1), oder – nach der Formulierung (2), die Klotz et al.<sup>[5]</sup> für den aus Thioäpfelsäure und überschüssigem  $\text{Cu}^{2+}$  entstehenden Komplex gegeben haben, – Gleichung (c) in Frage.



Gleichung (b) und (c) unterscheiden sich u.a. im Auftreten von freiem  $\text{Cu}^{2+}$ . Wir haben daher die Bildung von  $\text{Cu}^{2+}$  bei der pH-Titration von Cystamin in Gegenwart von  $\text{Cu}^+$  durch EPR-Spektroskopie in fester ( $-170^\circ\text{C}$ ) und flüssiger Phase verfolgt. Wir fanden, daß der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Gehalt von  $\text{pH} = 3$  bis  $\text{pH} = 7$  reversibel von 1%<sup>[6]</sup> auf nur 7% ansteigt, während zugleich 1 Mol  $\text{H}^+$  pro Mol Cu freigesetzt ist, und daß bei  $\text{pH} = 7$  das Maximum der violetten Farbe mit einer Extinktion von ca.  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  pro Mol Cu erreicht wird<sup>[7]</sup>. Die Reaktion muß daher zu mehr als 90% nach Gleichung (b) ablaufen, und ein Komplex der Struktur (2) kann – bezogen auf die gesamte Kupfermenge – nur zu weniger als 10% vorhanden sein. Wäre die auftretende Färbung allein diesem Komplex zuzuschreiben, so ergäbe sich die unwahrscheinlich hohe Extinktion von mehr als  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  pro Mol  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Verfolgt man die Reaktion über  $\text{pH} = 7$  hinaus, so disproportioniert der violette Komplex irreversibel unter Fällung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Fügt man dem Ansatz  $\text{ArHg}^+$  zum Absangen von  $\text{RS}^-$  zu, so tritt eine Oxidoreduktion ein. In beiden Fällen findet man EPR-spektroskopisch die stöchiometrische Menge  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Damit dürfte die Existenz von „valenzmesomeren“ Kupfermercaptiden des Typs (1), wobei im speziellen Falle  $\text{R-L} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , gesichert sein. Ihre Tieffärbigkeit deutet auf weitgehende Elektronendelokalisation im – vermutlich diamagnetischen – „Cluster“  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ihre mögliche biologische Bedeutung ergibt sich daraus, daß potentiell cyst(e)in-haltige Cu-Chromophore in Redox-Enzymen (Cytochrom-Oxidase, Coeruloplasmin etc.) oft zwei Cu-Atome enthalten, welche voll redox-aktiv sind, jedoch im EPR-Spektrum nur partiell sichtbar werden<sup>[8]</sup>. Zweikernige Komplexe vom Typ (1) könnten im Falle kinetischer Stabilisierung durch ein Apoprotein diesen Eigenschaften entsprechen, während Cu-Kom-

plexe mit O- und N-Liganden Redox-Aktivität ohne Strukturänderung nicht erwarten lassen<sup>[3]</sup>.

Eingegangen am 16. Februar 1966 [Z 157]

[1]  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bezeichnen freie solvatisierte Metallionen, während sich  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  auf Oxidationszustände in beliebigem Ligandsfeld beziehen.

[2] I. M. Kolthoff u. W. Sticks, J. Amer. chem. Soc. 73, 1728 (1951).

[3] P. Hemmerich in P. Aisen, W. E. Blumberg u. J. Peisach: The Biochemistry of Copper. Academic Press, New York 1966, im Druck.

[4] D. H. Busch, D. C. Jicha, M. S. Thompson, W. J. Wrathall u. E. Blinn, J. Amer. chem. Soc. 86, 3648 (1965).

[5] I. M. Klotz, G. H. Czerlinski u. H. A. Fries, J. Amer. chem. Soc. 80, 2920 (1958).

[6] Die anfangs vorhandenen 1%  $\text{Cu}^{\text{II}}$  repräsentieren die unvermeidliche Verunreinigung des Ausgangsmaterials  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ ; P. Hemmerich u. C. Sigwart, Experientia 19, 488 (1963).

[7] Dies entspricht der Größenordnung des Chromophors tiefvioletriger Kupferproteine. Vgl. z.B. W. E. Blumberg, W. G. Levine, S. Margolis u. J. Peisach, Biochem. biophys. Res. Commun. 15, 277 (1954).

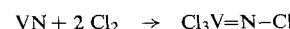
[8] Vgl. H. Beinert u. G. Palmer in T. E. King, H. S. Mason u. M. Morrison: Oxidases and Related Redox Systems. John Wiley, New York 1965, Bd. II, S. 567–585; B. G. Malmström, ibid., Bd. I, S. 207; B. F. van Gelder u. E. C. Slater, Biochim. biophysica Acta 73, 663 (1963).

## Darstellung und Kristalldaten von Vanadin-(chlorimid)-trichlorid, $\text{Cl}_3\text{VNCl}$

Von Dr. J. Strähle und Dr. H. Bärnighausen

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

An der Verbindung  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  ist bemerkenswert, daß sie eine Metall-Stickstoff-Mehrachsfachbindung besitzt und ein Metalllderivat des Chloramins ist. Sie wurde erstmals bei der Reaktion von Chlorazid mit Vanadintetrachlorid erhalten<sup>[1]</sup>. Wir fanden jetzt ein neues, vorteilhafteres Verfahren zur Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$ , bei dem man nicht mit den empfindlichen und explosiven Verbindungen  $\text{ClN}_3$  und  $\text{VCl}_4\text{N}_3$  (als Zwischenprodukt) arbeiten muß:



Bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen (zwischen 120 und  $140^\circ\text{C}$ ) sublimiert das Präparat und scheidet sich im kälteren Teil der Apparatur in nadelförmigen, zumeist verzwilligten Einkristallen ab, während das als Nebenprodukt entstehende Vanadintetrachlorid mit dem Chlorstrom (ca. 4 Liter/h) aus der Apparatur entfernt wird. In drei Stunden lassen sich 500 mg Vanadinnitrid umsetzen.

Aus Weißenbergaufnahmen und Buerger-Präzessionsdiagrammen folgt, daß  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  triklin kristallisiert, mit den Gitterkonstanten

$$\begin{array}{lll} a = 7,64 \text{ \AA} & b = 7,14 \text{ \AA} & c = 5,91 \text{ \AA} \\ \alpha = 112,4^\circ & \beta = 94,9^\circ & \gamma = 107,8^\circ \end{array}$$

Das Volumen der nach Delaunay<sup>[2]</sup> aufgestellten Elementarzelle beträgt  $276,6 \text{ \AA}^3$ . Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie das aus den Ioneninkrementen<sup>[3]</sup> abgeschätzte Volumen eines Moleküls, so daß die Elementarzelle zwei Formeleinheiten  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  enthalten muß. Aus diesen Daten wurde für die Dichte der Wert  $2,48 \text{ g/cm}^3$  berechnet.

Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Raumgruppen  $P\bar{1}$  und  $P\bar{1}$  kann noch nicht getroffen werden, jedoch ist die zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlicher,

wie die ersten Ergebnisse der vollständigen Strukturaufklärung zeigen.

Ein eingegangen am 31. Januar 1966 [Z 159]

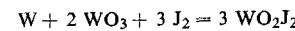
- [1] J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).
- [2] B. Delaunay, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A. 84, 132 (1933).
- [3] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934, S. 211.

## Darstellung und Eigenschaften von Wolframdioxid-dijodid, $\text{WO}_2\text{J}_2$

Von Dr. J. Tillack und Dr. P. Eckerlin  
Philips Zentrallaboratorium, Aachen

und von J. H. Dettingmeijer  
N.V. Philips, Hauptindustriegruppe Licht,  
Forschungsabteilung, Eindhoven (Holland)

Setzt man Wolfram, Wolframtrioxid und Jod im Überschuss in einem abgeschmolzenen Quarzrohr in einem Temperaturgefälle von 800/300 °C um, so scheidet sich in der kälteren Zone das bisher nicht erkannte  $\text{WO}_2\text{J}_2$  analysenrein ab:



$\text{WO}_2\text{J}_2$  zersetzt sich oberhalb 200 °C im Vakuum unter Jodabspaltung, lässt sich aber unter einem Joddruck von etwa 3 atm (entsprechend 14 mg Jod/ml Rohrvolumen) in einem Temperaturgefälle von 450/300 °C unzersetzt sublimieren. Wegen der Reversibilität der Reaktionen kann man auch Wolfram und Sauerstoff oder Wolframdioxid mit Jod zu  $\text{WO}_2\text{J}_2$  umsetzen.

$\text{WO}_2\text{J}_2$  bildet mehrere Millimeter große, sehr dünne, metallisch glänzende Blättchen, die sich an der Luft allmählich zersetzen. In Wasser, verdünnten Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform) ist die Verbindung nicht löslich. Mit verdünnten Laugen erhält man eine farblose Lösung, aus der beim Ansäuern Wolframsäure ausfällt.

Die Eigenschaften von  $\text{WO}_2\text{J}_2$  stimmen mit denen eines von Roscoe<sup>[1]</sup> beschriebenen  $\text{WJ}_2$  weitgehend überein.

$\text{WO}_2\text{J}_2$  kristallisiert mit stark ungeordneter Schichtstruktur mit monokliner Elementarzelle:  $d_{10} = 6,40$ ;  $d_{pyk} = 6,39$ ;  $a = 17,095 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,899 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,492 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 102,66^\circ$ ; wahrscheinliche Raumgruppen:  $\text{C}2/c$  und  $\text{Cc}$ .

$\text{WO}_2\text{J}_2$  spielt in der Jodlampe eine wichtige Rolle. Die für einen quantitativen Rücktransport des verdampften Wolframs zum Glühdraht erforderliche Anwesenheit von Sauerstoff kann auf diese Weise widerspruchsfrei erklärt werden.

Ein eingegangen am 21. Februar 1966 [Z 167]

- [1] H. E. Roscoe, Liebigs Ann. Chem. 162, 366 (1872); Chem. News 25, 73 (1872).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Struktur und Magnetismus ternärer Fluoride

D. Babel, Tübingen

Anorganisch-chemisches Kolloquium  
der Universität Erlangen-Nürnberg, am 10. Februar 1966

Das magnetische Verhalten der Übergangsmetallionen  $\text{M}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  in ternären Fluoriden  $\text{AMF}_3$  und  $\text{A}_2\text{MF}_4$  ( $\text{A}^+ =$  Alkali-Ion,  $\text{Ti}^+$ ) steht im Zusammenhang mit den Strukturen der Verbindungen. Die Verbindungen  $\text{AMF}_3$  kristallisieren – je nach der Größe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors – in rhombischen, kubischen oder hexagonalen Perowskit-Gittern. Hexagonale Gitter bilden vor allem die Cs-Verbindungen  $\text{CsMnF}_3$  (hexagonaler  $\text{BaTiO}_3$ -Typ, wie auch  $\text{RbNiF}_3$ ),  $\text{CsCoF}_3$  ( $\text{BaRuO}_3$ -Typ) und  $\text{CsNiF}_3$  ( $\text{BaTiO}_3$ -Typ). In der genannten Reihenfolge nimmt die Zahl flächenverknüpfter  $\text{MF}_6$ -Oktaeder zu. Verbindungen  $\text{A}_2\text{MF}_4$  existieren mit der Ausnahme von  $\text{Na}_2\text{CuF}_4$  (monoklin, eigener Typ) nur für K, Rb, Tl und Cs. Außer den Cs-Fluoriden  $\text{Cs}_2\text{MF}_4$ , die in hexagonaler, im einzelnen noch unbekannter Struktur kristallisieren, treten diese Verbindungen im tetragonalen  $\text{K}_2\text{MgF}_4$ -Typ auf.

Die Abstufungen im magnetischen Verhalten, die von Antiferromagnetismus ( $\text{KMF}_3$ ) über normalen Paramagnetismus ( $\text{CsMF}_3$ ,  $\text{A}_2\text{CuF}_4$ ) bis zu starkem Ferrimagnetismus ( $\text{RbNiF}_3$ ) reichen, lassen sich durch die Abstands- und Koordinationsverhältnisse in den Gittern erklären. Insbesondere erlauben Vorstellungen über den Superaustausch<sup>[\*]</sup> und seine Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration des Kations sowie der Ionenanordnung im Kristall eine qualitative Deutung der magnetischen Eigenschaften. Danach sind Fälle von 3-, 2-, 1- und 0-dimensionalem Superaustausch<sup>[\*]</sup> zu unterscheiden, die zusammen mit der Abhängigkeit von M-F-Abständen und M-F-M-Winkeln die Abstufungen im magnetischen Verhalten hervorbringen. [VB 982]

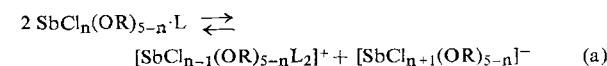
[\*] Unter Superaustausch versteht man die durch Anionen vermittelte magnetische Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Kationen.

### Über homoöpolare und heteropolare Halogenester des Phosphors, Arsens und Antimons

L. Kolditz, Berlin

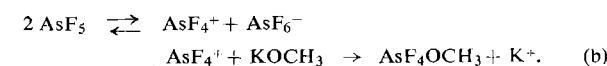
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 20. Januar 1966

Verbindungen von fünfwertigem Phosphor, Arsen und Antimon, die neben Halogen RO-Gruppen am Zentralatom tragen ( $\text{R} =$  Alkyl oder Aryl), zeigen ebenso wie die reinen und gemischten Halogenide dieser Elemente die Eigenschaft, in homoöpolarer und salzartiger Form aufzutreten. In polaren Lösungsmitteln bilden sich Gleichgewichte zwischen homoöpolaren und salzartiger Form aus, wobei die homoöpolaren Verbindungen schon in verhältnismäßig verdünnter Lösung (z. B. 0,01 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) Assoziationen über Halogen- oder RO-Brücken aufweisen. Typisch ist das Verhalten



der Chloro-äthoxo-antimon-Verbindungen, die Gleichgewichte gemäß Gl. (a) liefern ( $\text{L} =$  Lösungsmittel). Das Verhalten wird durch Austauschreaktionen zwischen Cl und OR kompliziert.

Ähnlich reagieren Fluoro-hydroxo-alkoxo-arsen-Verbindungen, die in der Form  $\text{HO}(\text{RO})_3\text{AsF}$  oder  $\text{HO}(\text{RO})_2\text{AsF}_2$  sehr stark zur Kondensation neigen; unter Eliminierung der HO-Gruppe entstehen Oligomere mit As-O-As-Bindungen.  $\text{AsF}_5$  ergibt durch Umsetzung mit  $\text{KOCH}_3$  in  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$  die Verbindung  $\text{AsF}_4\text{OCH}_3$  neben  $\text{K}[\text{AsF}_6]$ . Der Reaktionsmechanismus wird nach Gl. (b) gedeutet.



Im Lösungsmittel  $\text{AsF}_3$  wurde das Gleichgewicht (c) gefunden.

