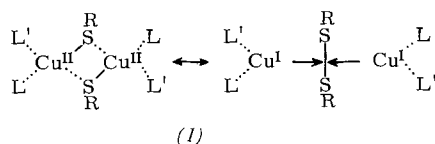


abläuft^[1,2]. Die Teilreaktion β verläuft jedoch nur dann vollständig von links nach rechts, wenn

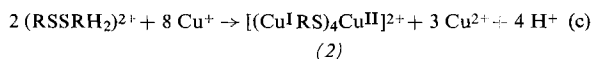
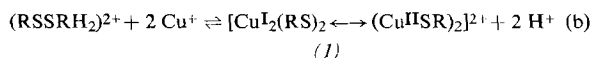
a) das gebildete Cu^+ durch Cu^{I} -spezifische Liganden thermodynamisch stabilisiert wird, am einfachsten durch überschüssiges RS^- ($\rightarrow [\text{Cu}^{\text{I}}\text{SR}]_n$, farblos)^[3] und wenn

b) die kinetischen Bedingungen erfüllt sind, daß entweder das hypothetische $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{SR})^+$ radikalisch dissoziiert ($\rightarrow \text{Cu}^+ + \text{RS}^\cdot$) 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.^[4] beschriebenen Nickelmercaptiden. In einem solchen Komplex sind Cu^{II} -Mercaptid und Cu^{I} -Disulfid isoelektronisch und chemisch nicht zu unterscheiden.



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



Gleichung (b) und (c) unterscheiden sich u. a. im Auftreten von freiem Cu^{2+} . Wir haben daher die Bildung von Cu^{2+} bei der pH-Titration von Cystamin in Gegenwart von Cu^+ durch EPR-Spektroskopie in fester (-170°C) und flüssiger Phase verfolgt. Wir fanden, daß der Cu^{II} -Gehalt von $\text{pH} = 3$ bis $\text{pH} = 7$ reversibel von 1 %^[6] auf nur 7 % ansteigt, während zugleich 1 Mol 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^[7]. 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 cm^{-1} pro Mol Cu^{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 ArHg^+ zum Abfangen von RS^\cdot zu, so tritt eine Oxidoreduktion ein. In beiden Fällen findet man EPR-spektroskopisch die stöchiometrische Menge Cu^{II} .

Damit dürfte die Existenz von „valenzmesomeren“ Kupfermercaptiden des Typs (1), wobei im speziellen Falle $\text{R}=\text{L}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, gesichert sein. Ihre Tieffarbigkeit deutet auf weitgehende Elektronendelokalisation im – vermutlich diamagnetischen – „Cluster“ $\text{Cu}_2^{\text{S}}\text{Cu}$. 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^[8]. 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^[3].

Eingegangen am 16. Februar 1966 [Z 157]

[1] Cu^+ und Cu^{2+} bezeichnen freie solvatisierte Metallionen, während sich Cu^{I} und Cu^{II} auf Oxidationszustände in beliebigem Ligandfeld 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. Fiess, J. Amer. chem. Soc. 80, 2920 (1958).

[6] Die anfangs vorhandenen 1 % Cu^{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 tief-farbiger 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, Cl_3VNCl

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

An der Verbindung Cl_3VNCl ist bemerkenswert, daß sie eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung besitzt und ein Metallderivat des Chloramins ist. Sie wurde erstmals bei der Reaktion von Chlorazid mit Vanadintetrachlorid erhalten^[1]. Wir fanden jetzt ein neues, vorteilhafteres Verfahren zur Darstellung von Cl_3VNCl , bei dem man nicht mit den empfindlichen und explosiven Verbindungen ClN_3 und VCl_4N_3 (als Zwischenprodukt) arbeiten muß:



Bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen (zwischen 120 und 140°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 Vanadinitrid umsetzen.

Aus Weißenbergaufnahmen und Buerger-Präzessionsdiagrammen folgt, daß Cl_3VNCl 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^[2] aufgestellten Elementarzelle beträgt $276,6 \text{ \AA}^3$. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie das aus den Ioneninkrementen^[3] abgeschätzte Volumen eines Moleküls, so daß die Elementarzelle zwei Formeleinheiten Cl_3VNCl 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 $\text{P}1$ und $\text{P}1$ kann noch nicht getroffen werden, jedoch ist die zentrosymmetrische Raumgruppe wahrscheinlicher,

wie die ersten Ergebnisse der vollständigen Strukturaufklärung zeigen.

Eingegangen am 31. Januar 1966 [Z 159]

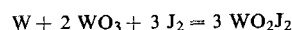
- [1] J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).
 [2] B. Delaunay, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A. 84, 132 (1933).
 [3] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934, S. 211.

Darstellung und Eigenschaften von Wolframdioxid-dijodid, WO₂J₂

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 WO₂J₂ analysenrein ab:



WO₂J₂ zersetzt sich oberhalb 200 °C im Vakuum unter Jodabsplattung, läßt sich aber unter einem Joddruk 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 WO₂J₂ umsetzen.

WO₂J₂ 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 WO₂J₂ stimmen mit denen eines von Roscoe^[1] beschriebenen WJ₂ weitgehend überein.

WO₂J₂ kristallisiert mit stark ungeordneter Schichtstruktur mit monokliner Elementarzelle: d_{r8} = 6,40; d_{pyk} = 6,39; a = 17,095 Å; b = 3,899 Å; c = 7,492 Å; β = 102,66°; wahrscheinliche Raumgruppen: C2/c und Cc.

WO₂J₂ 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.

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 M²⁺ = Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Cu²⁺ in ternären Fluoriden AMF₃ und A₂MF₄ (A⁺ = Alkali-Ion, Tl⁺) steht im Zusammenhang mit den Strukturen der Verbindungen. Die Verbindungen AMF₃ kristallisieren – je nach der Größe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors – in rhombischen, kubischen oder hexagonalen Perowskit-Gittern. Hexagonale Gitter bilden vor allem die Cs-Verbindungen CsMnF₃ (hexagonaler BaTiO₃-Typ, wie auch RbNiF₃), CsCoF₃ (BaRuO₃-Typ) und CsNiF₃ (BaTiO₃-Typ). In der genannten Reihenfolge nimmt die Zahl flächenverknüpfter MF₆-Oktaeder zu. Verbindungen A₂MF₄ existieren mit der Ausnahme von Na₂CuF₄ (monoklin, eigener Typ) nur für K, Rb, Tl und Cs. Außer den Cs-Fluoriden Cs₂MF₄, die in hexagonaler, im einzelnen noch unbekannter Struktur kristallisieren, treten diese Verbindungen im tetragonalen K₂MgF₄-Typ auf.

Die Abstufungen im magnetischen Verhalten, die von Antiferromagnetismus (KMF₃) über normalen Paramagnetismus (CsMF₃, A₂CuF₄) bis zu starkem Ferrimagnetismus (RbNiF₃) reichen, lassen sich durch die Abstands- und Koordinationsverhältnisse in den Gittern erklären. Insbesondere erlauben Vorstellungen über den Superaustausch^[*] 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^[*] zu unterscheiden, die zusammen mit der Abhängigkeit von M–F-Abständen und M–F–M-Winkeln die Abstufungen im magnetischen Verhalten hervorbringen. [VB 982]

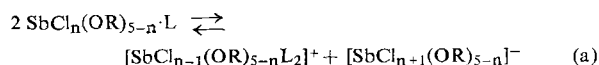
[*] Unter Superaustausch versteht man die durch Anionen vermittelte magnetische Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Kationen.

Über homöopolare und heteropolare Halogenester des Phosphors, Arsens und Antimons

L. Kolditz, Berlin

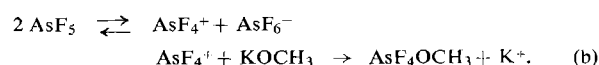
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 20. Januar 1966

Verbindungen von fünfwertigem Phosphor, Arsen und Antimon, die neben Halogen RO-Gruppen am Zentralatom tragen (R = Alkyl oder Aryl), zeigen ebenso wie die reinen und gemischten Halogenide dieser Elemente die Eigenschaft, in homöopolarer und salzartiger Form aufzutreten. In polaren Lösungsmitteln bilden sich Gleichgewichte zwischen homöopolarer und salzartiger Form aus, wobei die homöopolaren Verbindungen schon in verhältnismäßig verdünnter Lösung (z. B. 0,01 M in CH₃CN) Assoziationen über Halogen- oder RO-Brücken aufweisen. Typisch ist das Verhalten



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

Ähnlich reagieren Fluoro-hydroxo-alkoxo-arsen-Verbindungen, die in der Form HO(RO)₃AsF oder HO(RO)₂AsF₂ sehr stark zur Kondensation neigen; unter Eliminierung der HO-Gruppe entstehen Oligomere mit As-O-As-Bindungen. AsF₅ ergibt durch Umsetzung mit KOCH₃ in C₂Cl₃F₃ die Verbindung AsF₄OCH₃ neben K[AsF₆]. Der Reaktionsmechanismus wird nach Gl. (b) gedeutet.



Im Lösungsmittel AsF₃ wurde das Gleichgewicht (c) gefunden.

