

Lösungsvermögen und Reaktionen von Alkalimetallchlorid/AlCl₃-Schmelzen gegenüber Metalloxiden und -oxidhalogeniden

H. Kühnl, Hannover

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover,
am 26. Mai 1966

In NaAlCl₄-Schmelzen können bei 200 °C bis zu 7 Atom-% oxidisch gebundenen Sauerstoffs gelöst werden. Ein Ersatz von Chlorid- durch Oxid-Ionen wird dabei durch Zugabe von Arsen(III)-oxid erreicht, das mit den Schmelzen reagiert, wobei das Arsenchlorid quantitativ abdestilliert:



In allen Alkalimetallchlorid/AlCl₃-Schmelzen wirkt AlCl₃ als starker Acceptor für Oxid-Ionen, so daß aus Carbonaten CO₂, aus Nitraten NO₂ und O₂ freigesetzt werden.

Die Oxide des Fe(II), Co(II) und Ni(II) lösen sich bei 400 bis 500 °C, und beim Abkühlen kristallisieren die wasserfreien Chloride. CoCl₂ und NiCl₂ wurden durch Filtration aus der Schmelze isoliert und durch Analyse und Debye-Scherrer-Diagramm identifiziert. Sb₂O₃ setzt sich mit der Schmelze zu SbCl₃, V₂O₅ zu VOCl₃ um. K₂Cr₂O₇ reagiert je nach Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze verschieden. Mit einer LiCl/AlCl₃-Schmelze entsteht bei 120 °C eine Lösung, aus der CrO₂Cl₂ abdestilliert. In NaAlCl₄ wird bei 160 bis 180 °C unter Cl₂-Entwicklung hauptsächlich das in den Schmelzen unlösliche CrCl₃ gebildet; ab 350 °C entsteht daneben Chrom(III)-oxid. Dieses erhält man beim Eintragen des Dichromats in eine NH₄Cl/AlCl₃-Schmelze als Hauptprodukt. Der Cr₂O₃-Anteil wird sowohl in den alkalimetall- als auch in den ammoniumhalogenid-haltigen Schmelzen um so größer, je grobkörnigeres Kaliumdichromat man zusetzt; Einleiten von CrO₂Cl₂ führt dagegen immer zur Bildung des Chrom(II)-chlorids. Durch Umsetzung von MoO₃ oder Na₂MoO₄ mit Schmelzen, die mehr als 1 Mol AlCl₃ pro Mol Alkalimetallchlorid enthalten, entstehen ab 140 °C flüchtige, sehr feuchtigkeitsempfindliche Aluminium-molybdän(VI)-oxid-chloride, die sich durch Vakuumsublimation im Temperaturgradientenrohr in vier Zonen scheiden ließen. Die Reaktion mit NaAlCl₄ führt dagegen bei 400 °C zu einem MoO₂Cl₂-Sublimat. Durch Eintragen von Na₂WO₄ oder WO₃ in LiAlCl₄ mit einem AlCl₃-Überschuß wurde bei 120 °C WOCl₄ isoliert; in NaAlCl₄ bildete sich bei 400 °C reines WO₂Cl₂.

[VB 5]

Spektroskopische Untersuchungen an Übergangsmetallfluoriden

D. Oelkrug, Tübingen

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, am 15. Juli 1966

In ionischen Komplexen des Cr(II), Mn(III) und Cu(II) mit der Koordinationszahl 6 sind die Liganden in einem stark tetragonally verzerrten Oktaeder angeordnet (Jahn-Teller-Effekt). Dadurch können anstelle des einen Ligandenfeld-übergangs für Oktaedersymmetrie (E_g → T_{2g}) drei Übergänge auftreten (B_{1g} → A_{1g}, B_{1g} → B_{2g}, B_{1g} → E_g, für ein in z-Richtung gedehntes Oktaeder), die sich in den Reflexionspektronen der meisten Verbindungen auch in drei Absorptionsmaxima zu erkennen geben. Die Zuordnung wird vor allem durch die Mn(III)-fluoride gesichert, in denen aufgrund der größeren Dq-Werte zwei Banden nach höheren Energien verschoben sind, während die Lage der dritten Bande nur unwesentlich beeinflußt wird.

Bei bekannten Abständen Metall-Ligand (z. B. in den Cu(II)-fluoriden) ist eine Berechnung der Termlagen mit Hilfe des elektrostatischen Modells^[1] möglich, deren Ergebnisse wegen der Vereinfachungen allerdings nur näherungsweise mit

der Messung übereinstimmen dürften. Am ehesten ist ein Vergleich mit Fluoriden möglich, da diese den ausgeprägtesten Ionencharakter haben. Zunächst wurde aus der B_{1g} → B_{2g}-Bande unter Voraussetzung wasserstoffähnlicher 3d-Radialfunktionen die effektive Kernladungszahl für Cu(II), Z_{eff} = 6,35, ermittelt und damit die Lage der beiden anderen Maxima bestimmt. Abgesehen vom K₂CuF₄, das bis jetzt als einziges Beispiel für ein gestauchtes Oktaeder angeführt wurde^[2], werden auf diese Weise vernünftige Termenergien erhalten. Die spektroskopischen Befunde beim K₂CuF₄ könnten, ebenso wie bei den anderen Cu(II)-fluoriden, besser mit einem gedehnten Oktaeder erklärt werden.

Experimentelle und berechnete Bandenlagen (cm⁻¹) sowie experimentelle Ligandenfeldparameter (cm⁻¹).

Fluorid	B _{1g} → A _{1g}	B _{1g} → B _{2g}	B _{1g} → E _g	Dq	Ds	Dt
CrF ₂		10950	14300	1095		
K ₂ CrF ₃	9050	11100	14000	1110	1710	440
Na ₂ CrF ₄	9600 [a]	11850	15200	1185	1850	440
K ₃ MnF ₆	9000	17400 [a]	19600	1740	1600	520
Na ₂ MnF ₅	12500	18000	21000	1800	2210	730
CuF ₂	7500 [a] 7580 [b]	8800 12040 [b]	11350 11550	880	1435	350
K ₂ CuF ₃	7200 [a] 7425 [b]	8900 12060 [b]	11550 11900	890	1410	310
RbCuF ₃		9000	11900	900		
Na ₂ CuF ₄	8200? [a] 9700 [b]	9550 13700 [b]	12200 13700 [b]	955	1550	400
	A _{1g} → B _{1g}	A _{1g} → E _g	A _{1g} → B _{2g}	Dq	Ds	Dt
K ₂ CuF ₄	7800 [a] 3390 [b]	9200 8050 [b]	11900 9460 [b]	410	-1500	-360

[a] Schultern.

[b] Berechnete Bandenlagen.

[VB 8]

[1] J. H. van Vleck, J. chem. Physics 3, 807 (1935); W. G. Penney u. R. Schlapp, Physic. Rev. 41, 194 (1932); 42, 666 (1932).

[2] Röntgenstruktur-Untersuchung am Einkristall. — K. Knox, J. chem. Physics 30, 991 (1959).

Der Kerreffekt bei hohen Drücken und sein Zusammenhang mit Molekül- und Flüssigkeitsstruktur

E. Kuss, Hannover

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover,
am 26. Mai 1966

Die elektrische Doppelbrechung beruht nach der Langevin-Bornischen Theorie^[1] auf der Tatsache, daß in einem Molekül im Hochspannungsfeld eines Kondensators ein Dipolmoment induziert wird, das wegen der Anisotropie der Polarisierbarkeit nicht in Feldrichtung liegt. Auch Moleküle ohne permanentes elektrisches Dipolmoment werden deshalb in einem elektrischen Feld ausgerichtet, und zwar so, daß die Achse der größten Polarisierbarkeit in Feldrichtung steht.

Dieser Orientierungseffekt ist allerdings sehr klein und wirkt sich makroskopisch so aus, als würde ca. jedes zehntausendste Molekül in die Feldrichtung gestellt, während alle übrigen Moleküle die bisherige nicht orientierte Lage beibehalten. Durch die teilweise Ausrichtung der Moleküle im Feld tritt dann für Licht, das in Feldrichtung oder senkrecht dazu polarisiert ist, makroskopisch ein Unterschied in den Brechungsindizes in der neunten Dezimale auf.

Im Gaszustand oder in verdünnter Lösung gemessen, kann die elektrische Doppelbrechung aufgrund der Langevin-Bornischen Theorie zu Rückschlüssen auf die Molekülstruktur verwendet werden, wie am Beispiel des 1,2-Dichloräthy-

lens^[2] gezeigt wurde. – Im flüssigen Zustand oder in komprimierten Gasen ist der gemessene Kerreffekt dagegen normalerweise kleiner als theoretisch erwartet^[3]. Die Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Werten ermöglichen Rückschlüsse auf die für die Flüssigkeitsstruktur charakteristischen Größen des anisotropen inneren Feldes und der Rotationsbehinderung.

Messungen der Doppelbrechung bei höherem Druck^[4] wurden bisher kaum durchgeführt, da sich dem sehr kleinen Kerreffekt bei hohen Drücken noch eine beträchtliche Stör-doppelbrechung der Hochdruckfenster überlagert, die weder örtlich noch zeitlich konstant ist. Für Drücke bis 2000 atm wurde deshalb eine neue Apparatur entwickelt, bei der statt einer Gleichspannung eine Wechselspannung am Meßkondensator liegt; der Kerreffekt ist somit moduliert. Das auf einen Sekundärelektronen-Vervielfacher austreffende Licht erzeugt eine Wechselspannung, die hinter dem Meßverstärker in einen Ringdemodulator gelangt. Dieser erhält eine zum Meßeffekt exakt frequenz- und phasengleiche Steuerspannung. Sie wird in einem weiteren Strahlengang über eine Kerrzelle mit Phenylsenföl-Füllung, eine Photodiode, einen Verstärker und einen Begrenzer erzeugt und ist wegen der Trägheitslosigkeit des Kerreffektes und der Frequenzverdopplung der Meßspannung in Frequenz und Phase angepaßt. Wie mit willkürlich erzeugten Zusatzdoppelbrechungen nachweisbar ist, wird mit der Methode die Stör-doppelbrechung völlig eliminiert. Die Kerrkonstante wird entweder nach einer Ausschlag- oder einer Nullmethode bestimmt. Dabei wird mit einer zweiten, gekreuzt stehenden Kerrzelle die zu messende Gangdifferenz kompensiert^[5].

Untersucht wurde bisher die Druckabhängigkeit der Doppelbrechung von CCl_4 , n-Heptan und Benzol. Während die ersten beiden Substanzen eine kleinere Druckabhängigkeit aufweisen als nach der Langevin-Bornischen Theorie erwartet wird, zeigt Benzol einen anomal großen Druckeffekt. Bis kurz vor der Verfestigung (600 atm; 25 °C) steigt die Doppelbrechung von Benzol um 84%; die Druckabhängigkeit ist 7,3 mal so groß wie die theoretisch erwartete.

Eine Erklärung dieses großen Druckeinflusses ist mit den Theorien von Peterlin und Stuart, Klages sowie Buckingham^[6] ohne zusätzliche Annahmen nicht möglich. Bei hohen Dichten tritt vermutlich eine Deformation der π -Elektronenwolke ein, die mit der elektrischen Doppelbrechung besser als mit anderen Methoden erfasst werden kann. Die Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülebene nimmt unter der Druckeinwirkung hiernach um 19,5% ab, während die beiden Polarisierbarkeiten in der Molekülebene um je 4,4% zunehmen.

[VB 4]

- [1] P. Langevin, Ann. Chim. Physique 5, 70 (1905); M. Born, Ann. Physik (4) 55, 177 (1918); Optik. 2. Aufl., Springer, Berlin 1965, S. 365.
- [2] H. A. Stuart: Die Struktur des freien Moleküls. Springer, Berlin 1952, S. 228.
- [3] H. A. Stuart: Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik. 10. Abschnitt III, 1939, S. 71.
- [4] E. Kuss u. H. A. Stuart, Physik. Z. 42, 95 (1941).
- [5] E. Kuss u. H. Heydemann, Z. physik. Chem. N.F. 43, 97 (1964).
- [6] A. Peterlin u. H. A. Stuart, Z. Physik 113, 663 (1939); G. Klages, Z. Naturforsch. 7a, 669 (1952); 9a, 602 (1954); A. D. Buckingham u. J. A. Pople, Proc. physic. Soc. A 68, 905, 910 (1955).

Neues aus der Chemie der Chinone

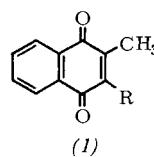
R. H. Thomson, Aberdeen (Großbritannien)

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 6. Mai 1966 in Tübingen

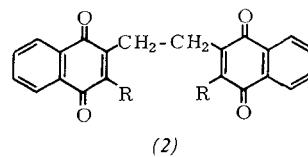
2-Hydroxy-1,4-naphthochinone entstehen bei der Autoxidation von α - oder β -Tetralonen in tert.-Butanol/Kalium-tert.-Butylat. Die Reaktion verläuft vermutlich über ein 1,2-Diketon, das zu einem 1,2-Dihydroxynaphthalin aromatisiert.

Dessen Semichinon-Anion vereinigt sich dann in 4-Stellung mit einem weiteren Mol Sauerstoff. 1,2-Dihydroxynaphthaline nehmen unter gleichen Bedingungen glatt ein Mol Sauerstoff auf und geben 2-Hydroxy-1,4-naphthochinone. Die Autoxidation von 5,7,8-Trimethoxy- und von 5,6,7,8-Tetramethoxy-1-tetralon ergibt nach anschließender Entmethylierung 2,5,7,8-Tetrahydroxy- und 2,5,6,7,8-Pentahydroxy-1,4-naphthochinon. Diese Produkte sind identisch mit Mom-pain, einem Stoffwechselprodukt von *Helicobasidium mompa*, Tanaka, bzw. mit Spinochrom D, einem Pigment, das man in den Stacheln mehrerer Seegelarten findet.

Beim Dam-Karrer-Test für Vitamin K und andere Allylnaphthochinone (Behandlung mit Äthanol/Natriumäthylat) bildet sich durch Entfernung eines Protons von der dem Chinonring benachbarten Methylengruppe ein blaues mesomeres Anion. Die Farbe ist nicht beständig, sondern geht in ein Rotbraun über, weil die Seitenkette abgespalten wird, so daß sich Phthiocol (2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon) bildet. Ähnlich verhält sich das 2-Benzyl-1,4-naphthochinon: es gibt zunächst eine blaue und dann eine rote Lösung unter Bildung von Lawson (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) und Benzaldehyd. Die Reaktion ist ein Sonderfall der Keton-Autoxidation, indem sich das Chinon als ein vinyloges Benzylketon verhält. Steht am Chinonring eine Methylgruppe [(1), R: $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$], so tritt neben der Abspaltung der Benzylgruppe eine Dimerisierung ein. Dieses Verhalten findet man allgemein bei 2-Methyl-1,4-naphthochinonen vom Typ (1), R: $-\text{C}_2\text{H}_5$, iso-C₃H₇, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, p-CH₃-C₆H₄- Cl , $-\text{Br}$, d.h. diese Verbindungen dimerisieren an der Methylgruppe (bevorzugte Bildung eines primären Carbanions) unter Bildung der Dicchinone (2) und des Chinhydrons von (1).

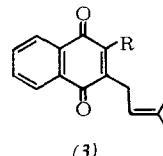


(1)

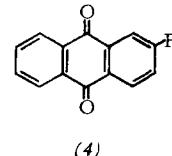


(2)

Im Lapacho-Holz (*Tabebuia ipé*, Bignoniacae), einer Quelle des Lapachols (3), R: $-\text{OH}$, sind unter anderem die Naphthochinone (3), R: $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, und die Anthrachinone (4), R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OAc}$, $-\text{CHO}$

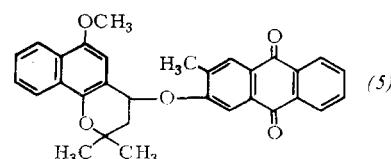


(3)



(4)

$-\text{CO}_2\text{H}$, gefunden worden, von denen einige auch im Teakholz (*Tectona grandis*, Verbenaceae) auftreten. Das gemeinsame Vorkommen dieser beiden Chinongruppen ist ungewöhnlich und läßt eine biogenetische Beziehung vermuten.



Als Stütze dafür dient eine einfache in-vitro-Umwandlung von Desoxylapachol (3), R: $-\text{H}$, zum Tectochinon (4), R: $-\text{CH}_3$, durch Behandlung mit Bortrifluorid in Essigsäure. Eine weitere Verbindung, die sich in kleiner Menge im Lapacho-Holz findet, gehört zu beiden Chinongruppen und hat vermutlich die Struktur (5).

[VB 1]