

Die Struktur baut sich aus zwei Grundbausteinen auf: einer  $P_8$ -Gruppe, in der die Atome wie im  $As_4S_4$  [2] angeordnet sind, und einer  $P_9$ -Gruppe. Diese sind abwechselnd über je zwei weitere Phosphoratom linear verknüpft (Abb. 1). Dabei bilden sich unendlich lange, röhrenförmige Gebilde mit fünfeckigem Querschnitt, die an den Stellen der  $P_8$ -Gruppen etwas nach „unten“ durchgebogen sind. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen an den Seiten der Röhre zwei ebene Zickzack-Ketten von Phosphoratom (in Abb. 1 die Atome 1 bis 8 und 9 bis 16). Dieses Bauprinzip war schon früher im roten Phosphor vermutet [3] und in ähnlicher Art im  $HgPbP_{14}$  [4] gefunden worden.

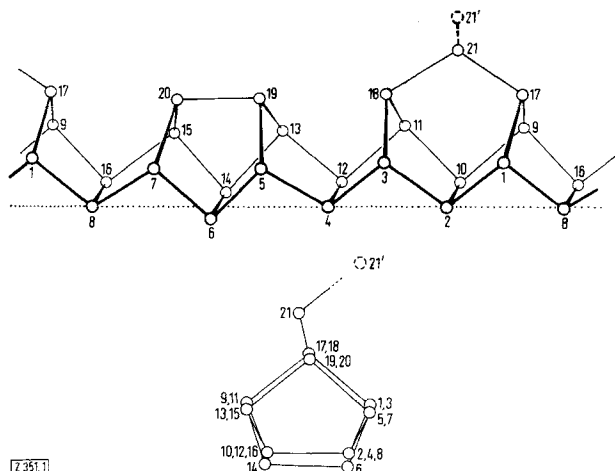


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Röhre des Hittorfschen Phosphors. unten: Projektion in Richtung der Röhrenachse, oben: perspektivisches Bild.

Die Röhren liegen in ebener Packung parallel nebeneinander und bilden Schichten. Je zwei solcher Schichten (z.B. aAaA und bBbB in Abb. 2) sind über die Atome 21 der  $P_9$ -Gruppen so miteinander verbunden, daß die Röhrenrichtungen in beiden Schichten einen Winkel von  $89,6^\circ$  miteinander bilden. Wie in Abb. 2 gezeigt, sind jeweils nur die mit a und A gekennzeichneten Röhren der einen Schicht mit den Röhren b bzw. B der zweiten Schicht verbunden. Eine Doppelschicht besteht also aus zwei ineinandergestellten, aber nicht durch chemische Bindungen verknüpften Systemen.

In Richtung der c-Achse liegen diese Doppelschichten auf Lücke übereinander und werden nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

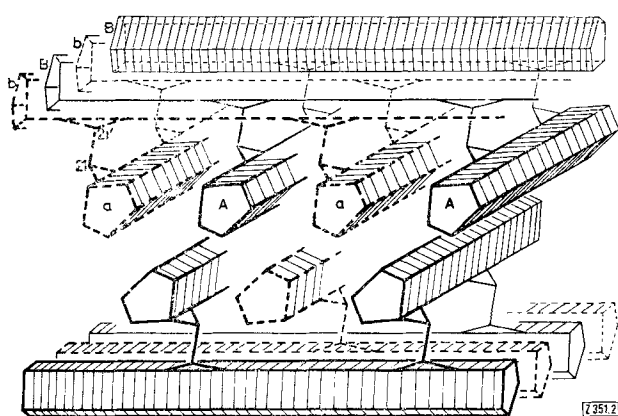


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur des Hittorfschen Phosphors. Die Röhren sind durch fünfeckige Prismen dargestellt, von denen in der oberen Schicht zum Teil nur eine Kante gezeichnet ist, damit man die Verknüpfung der beiden Hälften einer Doppelschicht über die Atome 21 und 21' erkennen kann.

Das Mittel der Bindungslängen beträgt 2,215 kX, das Mittel der Bindungswinkel  $100,9^\circ$ . Die vom Mittel am stärksten abweichenden Werte sind:

Abstand	21–21'	2,174 kX
	19–20	2,294 kX
Winkel	5–6–7	$84,5^\circ$
	13–14–15	$86,5^\circ$
	17–21–18	$115,9^\circ$

Der R-Wert beträgt 5,8 %.

Die relativ verwickelte Struktur des Hittorfschen Phosphors ist wohl durch die Schwierigkeit bedingt, alle drei pyramidalen Valenzen des Phosphors unter Einhaltung des normalen Valenzwinkels von etwas über  $100^\circ$  abzusättigen. Bei der Kompliziertheit der Struktur ist es zu verstehen, daß beim Erhitzen des weißen Phosphors zunächst glasige Produkte entstehen und sich erst bei längerem Tempern die geordnete hochpolymere Kristallstruktur bildet.

Eingegangen am 28. September 1966, ergänzt am 26. Oktober 1966 [Z 351]

[1] W. Hittorf, Ann. Physik Chem. (Pogg. Ann.) [2] 126, 193, 215 (1865).

[2] T. Ito, N. Morimoto u. R. Sadanaga, Acta crystallogr. 5, 775 (1952).

[3] I. Pakulla, Dissertation, Universität Bonn, 1953; H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).

[4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).

## Darstellung von Phosphortribromid aus den Elementen

Von Dr. F. Schröder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

Zur Darstellung von  $PBr_3$  aus den Elementen wird entweder weißer Phosphor oder/und ein Lösungsmittel benötigt [1, 2]; außerdem ist der apparative Aufwand meist beträchtlich [2]. Uns gelang die Umsetzung roten Phosphorpulvers mit Brom zu  $PBr_3$  ohne Lösungsmittel in folgender Anordnung: Dreihalsrundkolben (1 Liter) mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr, kräftigem KPG-Rührer. Gepulverter roter Phosphor (2 mol) wird sehr langsam gerührt und anfangs langsam, später schneller, tropfenweise mit 3 mol Brom versetzt. Das entstehende  $PBr_3$  kann noch suspendierten Phosphor enthalten und wird abdestilliert. Bis zum Auftreten des flüssigen  $PBr_3$  kann mit Wasser gekühlt werden. Spülung der Apparatur mit gereinigtem Stickstoff und vorherige Trocknung des Phosphors vermeidet die Bildung geringer Mengen  $P_2O_5$ .

Eingegangen am 11. Oktober 1966 [Z 346]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1965, System Nr. 16, Teil C.

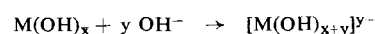
[2] Inorg. Synth. 2, 147 (1946).

## Eine neue Methode zur Darstellung von Alkali- und Erdalkalihydroxometallaten

Von Prof. Dr. R. Scholder und Dr. F. Schwochow

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Hydroxometallate oder – allgemeiner – ternäre Hydroxide von schwächer basischen Metallen mit den stark basischen Alkali- und Erdalkalimetallen wurden bisher wohl ausschließlich aus wäßriger Lösung dargestellt. Dabei ist zur Verschiebung des Gleichgewichts gemäß



bei den meisten Vertretern dieser Verbindungsklasse eine extrem hohe OH-Ionenkonzentration erforderlich, d.h. vielfach 50-proz., im Grenzfall des  $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$  [1] sogar über 70-proz. Natronlauge. Die Darstellung wird dadurch ziemlich erschwert, und der erreichbare Reinheitsgrad der Präparate ist – insbesondere bei den Alkalihydroxometallaten – nicht sehr befriedigend.

Demgegenüber ist die neue Methode der Darstellung durch unmittelbare, quantitative Umsetzung eines fein pulverisierten, nahezu stöchiometrischen Gemisches der beiden Hydroxidkomponenten bei relativ niedrigen Temperaturen bemerkenswert einfach und liefert sehr viel reinere Substanzen. So erhält man die Verbindungen des Typs  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]$  aus 1,0 mol  $\text{M}(\text{OH})_2$  und 2,0 mol NaOH mit  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$  durch maximal 15-stündiges Tempern unter reinstem  $\text{N}_2$  zwischen 50 °C (bei Zn) und 140 °C (bei Ni). In entsprechender Weise entsteht aus 1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aq. und 10 mol NaOH bei 80 °C  $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_8]$  und aus 1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aq. und 3 mol partiell entwässertem  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei 90 °C  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$ .

Erstaunlich ist, daß man bei der Darstellung der Verbindungen vom Typ  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]$  an Stelle des Metall(II)-hydroxids auch das Oxid MO verwenden kann, wenn man die Reaktion unter  $\text{H}_2\text{O}$ -beladenem  $\text{N}_2$  bei 50–100 °C durchführt ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$  – nicht Ni).

Der Reinheitsgrad der thermisch dargestellten Hydroxometallate wird durch die ermittelten Verhältniszahlen  $\text{MO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O} = 1:1,00\text{--}1,02:2,03\text{--}2,05$  (Oxidsumme

> 99 %) [2] charakterisiert. Die Substanzen liefern sehr gute Röntgenpulverdiagramme.  $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$  bildet sich in Abhängigkeit von der Darstellungstemperatur (65 °C bzw. 100 °C) in zwei röntgenographisch eindeutig verschiedenen Modifikationen.

Die Darstellung von Kaliumhydroxometallaten gelang bisher nicht; dagegen lieferten erste thermische Versuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und NaOH im Bereich 3,5–4,5 NaOH/1  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine neue Phase eines ternären Hydroxids, die nach dem Röntgenpulverdiagramm NaCl-Struktur besitzt.

Eingegangen am 17. Oktober 1966 [Z 349]

[1] R. Scholder u. C. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 317, 113 (1962).

[2] Oxidsumme: z.B. % ZnO + %  $\text{Na}_2\text{O}$  + %  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Berichtigung

In der Zuschrift „3,4-Diazanorcaradien“ von G. Maier und T. Sayrac, Angew. Chem. 78, 981 (1966), muß der erste Satz des zweiten Abschnitts richtig lauten „Das bei der Reaktion von Furan mit Brom in Methanol entstehende Gemisch von *cis*- und *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (1) gibt bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester/ $\text{CH}_3\text{ONa}$  die Verbindung (2) ( $\text{Fp} = 40$  °C; Ausbeute 11 %).“

## LITERATUR

**Vitamine. Chemie und Biochemie.** Herausgeg. von J. Fragner, übers. a. d. Tschech. von E. Hachová. Band II. Gustav Fischer Verlag, Jena 1965. 1. deutsche Aufl., 770 S., 33 Abb., 83 Tab., geb. DM 78,20.

Der zweite Band des Handbuches über Vitamine liegt nunmehr in deutscher Übersetzung vor [1]. Es werden darin von 26 Autoren folgende Vitamine behandelt: Folsäuren, Inosit, K-Vitamine, Liponsäure, Nicotinsäure, Pantothensäure, Pyridoxin, Riboflavin, Thiamin, Tocopherole und weniger bekannte exogene Faktoren. Dieser Band enthält außerdem das Gesamtregister. Die Unterteilung der einzelnen Kapitel ist die gleiche wie beim ersten Band. Die Übersetzung ist im allgemeinen besser gelungen als dort. Der 2. Band enthält 6027 (!) Literatur- und 608 Patentzitate, wobei die Literatur leider nur bis etwa 1961 berücksichtigt wurde.

Auch dieser Band ist überladen mit Tatsachen oder Hypothesen, die nur noch historische Bedeutung haben. Man muß sich die wichtigen Dinge mühsam herausuchen. Warum z.B. alle bekannten Vitamin-B<sub>6</sub>-Synthesen auf sieben Seiten und einer doppelseitigen Tabelle ausführlich dargestellt werden, obwohl nur eine davon technisch durchgeführt wird, ist nicht einzusehen.

Durch das Kleben an der historischen Entwicklung ist der Text oft verwirrend. So heißt es etwa auf Seite 1123: „Der Liponsäure kommt, wie Calvin und Mitarbeiter zeigen konnten, auch bei der Photosynthese eine wichtige Funktion zu und zwar die eines Elektronenakzeptors bei der Transformation der elektromagnetischen Lichtenergie in chemische Energie“. Dann auf der folgenden Seite „... die vorläufigen Hypothesen sind nach Ansichten Calvins bloße Vermutungen, dadurch bleibt auch die Frage der Beteiligung der Liponsäure an der Photosynthese noch offen“.

Auf Seite 1120 steht zunächst: „Reed und de Busk... stellen mit Hilfe der Papierchromatographie fest, daß die Liponsäure mit Thiamin, bzw. Thiaminphosphat ein biologisch aktives Konjugat bildet, das sie als Lipothiamid bezeichnen“. Dann aber auf der folgenden Seite: „Die biologische Bedeutung des Lipothiamids... wurde später auch vom

Autor der ursprünglichen Konzeption bestritten“. Die eigentlich wichtige Bindung der Liponsäure an die  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysins wird dagegen nur in einem Satz erwähnt. Es finden sich auch zahlreiche Fehler und Ungenauigkeiten. Auf Seite 1080 wird ganzseitig ein falsches Biosyntheschema für die K-Vitamine angegeben. Das Methylnaphthochinonerüst bildet sich nicht durch Zusammenfügen zweier C<sub>6</sub>-Einheiten, sondern aus einer einzigen Kohlenstoffkette. Auf Seite 1078 steht die Formel des Tyrosins an Stelle von Phenylalanin. Auf den Seiten 1414 und 1415 wird Lumichrom mit 6,7-Dimethyl-8-ribityl-lumazin verwechselt. Die Funktion der Pyridinnucleotide bei Redoxreaktionen erklären die Autoren mit dem Satz: „Im Prinzip handelt es sich dabei um die Reduktion des 5-wertigen Stickstoffes des Pyridinkerns zu 3-wertigem und seine neuerliche Oxydation“. Das längst ad acta gelegte Coenzym III wird an mehreren Stellen erwähnt.

Als Lehrbuch kann das vorliegende Werk nicht empfohlen werden. Dagegen wird es als sehr preisgünstiges Nachschlagewerk und als Handbuch für den Spezialisten eine Fülle von Informationen liefern.

H. Grisebach [NB 519]

**Laboriumstechnik für Biochemiker.** Herausgeg. von B. Keil und Z. Šormová. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1965. 1. Aufl., 925 S., 341 Abb., 120 Tab., geb. DM 83,50.

Für das Arbeiten im biochemischen Laboratorium gibt es eine Reihe von Spezialwerken, doch fehlt bisher – sieht man von den voluminösen Handbüchern wie dem „Hoppe-Seyler/Thierfelder“ oder den „Methods in Enzymology“ ab – ein allgemeines Laboratoriumsbuch. Mit gespannten Erwartungen schlägt man daher die vorliegende „Laboratoriumstechnik für Biochemiker“ auf.

Dieses Buch, 1965 erschienen, ist die Übersetzung eines 1959 in Prag herausgekommenen Werkes. In mehreren Kapiteln wurde zwar einige Literatur nachgetragen, doch zahlreiche Kapitel wurden ohne Überarbeitung in die deutsche Ausgabe übernommen, so daß in ihnen die Literatur nur bis in die

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 1046 (1965).