

sichert. Die Massenspektren von (2a), (2b) und (2c) sind sehr ähnlich. In allen Fällen entsteht ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2^+$) bei $m/e = 104$ als Hauptfragment. Außerdem wurden ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCHCHS}^+$), $m/e = 149$, im Falle von (2a) und ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{S}^+$), $m/e = 163$, im Falle von (2b) als weitere Hauptfragmente beobachtet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2) entsprechen den für die 4-Alkyl- und 4,5-Dialkyl-1,3-thiazolin-2-one gefundenen chemischen Verschiebungen.^[2]

5-Pentyl-3-phenyl-1,3-thiazolin-2-on

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamoylchlorid (103 g) wird bei 20–25 °C unter Röhren zu einer Lösung von 72 g n-Heptaldehyd in 250 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach mehrstündigem Stehen bei 10 °C wird das Gemisch filtriert, und niedrig siedende Anteile werden abdestilliert. Der Rückstand wird kalt in 150 ml Pentan gelöst und einige Stunden bei –20 bis –25 °C aufbewahrt, wobei sich 85 g (69 %) des 5-Pentyl-3-phenyl-1,3-thiazolin-2-ons, $F_p = 40$ –41 °C, als weiße Nadeln (aus Methanol) abscheiden.

3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-on

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamoylchlorid (206 g) wird bei 0–5 °C langsam zu 79 g Vinyläthyläther in 150 ml CCl_4 getropft. Die klare Lösung wird im Vakuum eingeengt. Der ölige Rückstand geht unter Selbsterwärmung und Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und HCl in ein festes Produkt über, das vom anhaftenden Öl befreit und aus Heptan umkristallisiert wird. Ausbeute: 143 g 3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-on. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man das rohe Reaktionsgemisch (CCl_4 -Lösung) mit Wasser behandelt (Röhren, Eisbad).

Eingegangen am 11. September 1967 [Z 620b]

[*] Dr. G. Ottmann [**], H. Hoberecht und H. Hooks jr.
Olin Mathieson Chemical Corporation Research Center
275 Winchester Avenue
New Haven, Connecticut 06504 (USA)

[**] Neue Anschrift:
Dr. Kurt Herberts u. Co.
56 Wuppertal-Barmen
Christbusch 25

[1] Chlorierung von Isothiocyanaten, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung [2].

[2] G. Ottmann, G. D. Vickers u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem., im Druck.

[3] C. K. Bradsher, F. C. Brown, E. F. Sinclair u. S. T. Webster, J. Amer. chem. Soc. 80, 414 (1958).

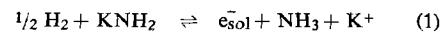
[4] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 78, 210 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 250 (1966).

[5] Verbindungen (2) bilden wie die 4-Alkyl- und 4,5-Dialkyl-1,3-thiazolin-2-one [2] keine Hydrochloride.

Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen Wasserstoff und solvatisierten Elektronen in Kaliumamid-Ammoniak-Lösungen. — Raumbedarf der solvatisierten Elektronen

Von U. Schindewolf, R. Vogelsang und K. W. Böddeker [*]

Alkaliamide bilden in flüssigem Ammoniak mit Wasserstoff in reversibler Reaktion solvatisierte Elektronen^[1], die durch ihre starke IR-Absorption oder durch ihr ESR-Spektrum nachgewiesen werden können.



Die gemessene Gleichgewichtskonstante $K = 2 \times 10^{-5}$ (25 °C) und die aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmte Reaktionsenthalpie $\Delta H = 16$ kcal/mol stimmen recht gut mit den aus thermodynamischen Größen berechneten Werten überein.

Bei Kenntnis der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann nach

$$d \ln K/dp = -\Delta V/RT \quad (2)$$

die mit dem Reaktionsablauf verbundene Volumenänderung ΔV berechnet werden, aus der sich in Verbindung mit dem Molvolumen der übrigen an der Reaktion beteiligten Stoffe der Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in Ammoniak abschätzen lässt. Diese Größe, die für die Theorie der solvatisierten Elektronen von Bedeutung ist^[2], konnte bisher experimentell nicht bestimmt werden. Die veröffentlichten Dichtemessungen an Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen geben nur Auskunft über den Raumbedarf der spinkompensierten Elektronenpaare e_2^- , die in Lösungen mittlerer Konzentration, für die Dichtemessungen noch genau ausgewertet werden können, bevorzugt vorliegen ($V_{e_2^-} = 65$ bis 93 ml/mol bei –33 °C^[2, 3]).

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion wurde eine 0,23 M Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einem Autoklaven bei Raumtemperatur mit Wasserstoff (100 atm) gesättigt. Die Lösung wurde dann über eine Hochdruckkapillare in eine mit Saphirfenstern versehene Hochdruckküvette (Fensterabstand $0,4 \pm 0,01$ cm) übergeführt, in der der Druck bis 2000 atm und die Temperatur bis 150 °C gesteigert werden konnten. Die Küvette befand sich im Strahlengang eines Spektralphotometers, mit dem das Absorptionsspektrum der Lösung zwischen 1,0 und 2,3 μm gemessen wurde. Zum Vergleich wurde das Spektrum der gleichen Lösung nach Abpumpen des Wasserstoffs unter gleichen Bedingungen gemessen. — Parallel dazu wurde die Spinkonzentration der Lösungen bis 500 atm und 50 °C mit einem ESR-Spektrometer untersucht. Die Lösungen befanden sich in einer in den Resonator des Spektrometers eingesetzten Quarz-Hochdruckkapillare, die über die von Eucken und Suhrmann^[4] beschriebene Dichtung an einen Druckgenerator angeschlossen war.

Aus der Differenz der optischen Spektren der mit Wasserstoff gesättigten und der wasserstoff-freien Lösung ergibt sich das

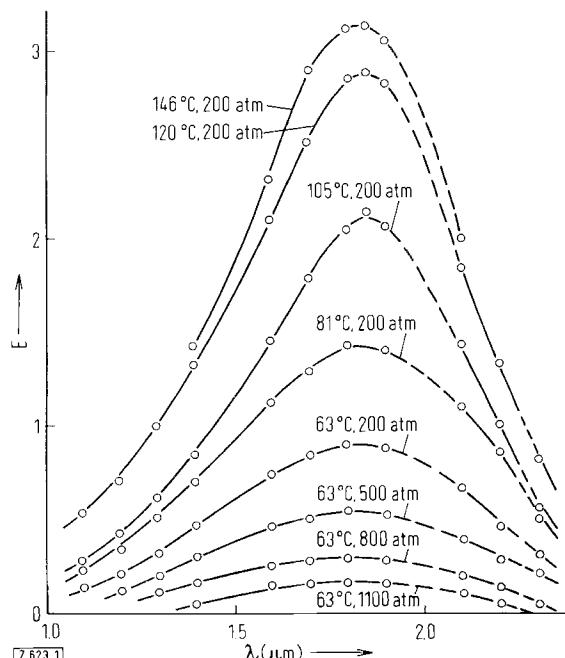


Abb. 1. Absorptionsspektrum der solvatisierten Elektronen in einer bei 23 °C mit 100 atm H_2 gesättigten 0,23 M $\text{KNH}_2\text{--NH}_3$ -Lösung bei 63 °C in Abhängigkeit vom Druck und bei 200 atm in Abhängigkeit von der Temperatur.

breite Absorptionsspektrum der solvatisierten Elektronen^[5], dessen Intensität mit steigendem Druck ab- und mit steigender Temperatur zunimmt, wie in Abbildung 1 an einigen Beispielen gezeigt. Die Höhe des ESR-Signals der mit Wasserstoff gesättigten Lösung zeigt die gleiche Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die wasserstoff-freie Lösung hat kein ESR-Signal.

Die aus der Höhe des Absorptionsmaximums (molarer Extinktionskoeffizient $4,8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[6]) berechnete Gleichgewichtskonzentration der solvatisierten Elektronen in der mit Wasserstoff gesättigten Lösung liegt je nach den Versuchsbedingungen (200–1100 atm, 23–146 °C) zwischen 5×10^{-7} und $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ^[7] und ist damit so klein, daß mit der Bildung spinkompensierter Elektronenpaare nicht gerechnet zu werden braucht.

Aus der Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Temperatur zwischen 23 und 63 °C bei 200 atm ergibt sich die Reaktionenthalpie ΔH der Reaktion (1) zu $12 \pm 1 \text{ kcal/mol}$; dieser Wert ist etwas kleiner als der für 100 atm ohne Fehlerbreite angegebene Wert^[11]. Aus der Druckabhängigkeit bei 23 °C folgt in Verbindung mit Gleichung (2) für die mit der Reaktion verbundene Volumenänderung ΔV ein Wert von $64 \pm 3 \text{ ml/mol}$. Mit steigender Temperatur nehmen ΔH und ΔV ab.

Dichtemessungen bei 23 °C und 100 atm ergaben für das scheinbare Molvolumen von KNH_2 und H_2 in Ammoniak die Werte 10 ± 2 bzw. $110 \pm 20 \text{ ml/mol}$. Das Molvolumen des Ammoniaks ist unter gleichen Bedingungen $27,8 \text{ ml/mol}$. Das scheinbare Molvolumen der K^+ -Ionen in Ammoniak wird mit 3 ml/mol ^[3b] angegeben. Mit diesen Werten ergibt sich der Raumbedarf der solvatisierten Elektronen bei 23 °C und 100 atm nach der Gleichung

$$V_{\text{e}^-} = \Delta V - V_{\text{NH}_3} - V_{\text{K}^+} + V_{\text{KNH}_2} + \frac{1}{2} V_{\text{H}_2} \quad (3)$$

zu $98 \pm 15 \text{ ml/mol}$. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Raumbedarfs der Elektronen, abgeschätzt aus der Temperaturabhängigkeit der Lage ihres Absorptionsmaximums^[8], folgt für –33 °C ein Wert von 84 ml/mol , der innerhalb der Fehlergrenze gleich groß ist wie der für die spin-kompensierte Elektronenpaare.

Eingegangen am 12. September 1967 [Z 623]

[*] Doz. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. R. Vogelgesang und Dr. K. W. Böddeker
Institut für Kernverfahrenstechnik
der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Postfach 947.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Beschaffung des Spektralphotometers M 4 Q III von Zeiss.

[1] E. J. Kirschke u. W. L. Jolly, Science (Washington) 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).

[2] J. Jortner, J. chem. Physics 30, 839 (1959); Radiat. Res. Suppl. 4, 24 (1964).

[3] [a] W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 21, 52 (1953); [b] W. L. Jolly, Progr. inorg. Chem. 1, 235 (1959).

[4] A. Eucken u. R. Suhrmann: Physikalisch-chemische Praktikaufgaben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960, S. 103.

[5] Das Absorptionsmaximum liegt unter den Versuchsbedingungen zwischen 1,6 und 1,9 μ . Die Spektren der Abbildung 1 sind um 2,0 μ und 2,3 μ gestrichelt gezeichnet, da hier die starken Absorptionsbanden des Ammoniaks stören. – Das Spektrum der Elektronen in überkritischem Ammoniak ($T_k = 133 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigt keinen Unterschied zu dem der Elektronen in flüssigem Ammoniak.

[6] R. C. Douthit u. J. L. Dye, J. Amer. chem. Soc. 82, 4472 (1960); D. F. Burow u. J. J. Lagowski in: Solvated Electron, Advances Chem. Ser. 50, 125 (1965).

[7] Das Gleichgewicht stellte sich bei Änderung der Versuchsbedingungen momentan ein. – Unter vergleichbaren Bedingungen fanden wir etwas niedrigere Elektronenkonzentrationen als Kirschke und Jolly [1].

[8] U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967).

Darstellung und Eigenschaften des Diammonium-dioxodiselenomolybdate(vi)

Von A. Müller, B. Krebs und E. Diemann [*]

Leitet man in eine gesättigte Lösung von Molybdäntrioxid in 25-proz. wäßrigem Ammoniak bis zum Auftreten einer tiefroten Färbung Selenwasserstoff ein und sättigt die Lösung anschließend unter starker Kühlung (Eis-Kochsalz-Mischung) mit sauerstoff-freiem Kohlendioxid, so fallen nach kurzer Zeit olivgrüne Kristalle der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{Se}_2$ (1) aus. Das $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ -Ion war bisher weder in Lösung noch im Kristallverband bekannt. Die Substanz (1) konnte durch Elementaranalyse, IR- und UV-Spektrum identifiziert werden. (1) löst sich in Wasser mit intensiv orangeroter Farbe und ist in Äther und Alkohol praktisch unlöslich. Die Substanz ist wie das entsprechende Tetraselenosalz außerordentlich sauerstoffempfindlich. Alle Operationen mit (1) müssen daher im geschlossenen System in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Das IR-Festkörperspektrum zwischen 4000 und 250 cm^{-1} zeigt die inneren Schwingungen des NH_4^+ -Ions bei ca. 3200 cm^{-1} [$\nu_3(\text{F}_2)$] und 1395 cm^{-1} [$\nu_4(\text{F}_2)$]. Die Absorptionsfrequenzen des Dioxodiselenomolybdate(vi)-Ions lassen sich anähernd auf der Basis der Punktgruppe C_{2v} zuordnen: 830 cm^{-1} : $\nu_s(\text{MoO}) \triangleq \nu_1(\text{A}_1)$; 790 cm^{-1} : $\nu_{as}(\text{MoO}) \triangleq \nu_6(\text{B}_1)$, sowie 362 , 344 und 285 cm^{-1} : $\nu_s(\text{MoSe}) \triangleq \nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_{as}(\text{MoSe}) \triangleq \nu_8(\text{B}_2)$ und $\delta(\text{MoO}_2) \triangleq \nu_3(\text{A}_1)$. Die Zuordnung $\nu_s(\text{MoO}) > \nu_{as}(\text{MoO})$ kann als sicher gelten, da die Bande der höheren Schwingung im IR-Spektrum mit geringerer Intensität auftritt und da nur bei dieser Zuordnung ein vernünftiger Wert für die Länge-Länge-Wechselwirkungskraftkonstante erhalten wird. Über die Reihenfolge von $\nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_3(\text{A}_1)$ und $\nu_8(\text{B}_2)$ kann noch nichts ausgesagt werden. Eine exakte Zuordnung ist ohne Kenntnis des Raman-Spektrums nicht möglich.

Banden bei ca. 300 cm^{-1} sind auf Grund unserer Untersuchungen charakteristisch für Übergangsmetall-Selen-Bindungen mit π -Bindungsanteilen^[11].

In der Tabelle sind die Absorptionsmaxima im UV-Spektrum des $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ -Ions in wäßriger Lösung angegeben. Sie sind gegenüber denen des $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ sowie des $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ wie erwartet nach größeren Wellenlängen verschoben. Bemerkenswert erscheint, daß das $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ in Lösung annähernd die gleiche Farbe hat wie das MoS_4^{2-} und entsprechend das $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ wie das WS_4^{2-} (vgl. hierzu die längstwelligen Banden). Die Zuordnung aller ermittelten Banden des $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ ist schwierig. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß die Bande bei 455 nm einem Übergang $3b_2 \rightarrow 5a_1$ entspricht, d.h. einem Elektronenübergang, der im wesentlichen einen Ladungsübergang $\text{Se} \rightarrow \text{Mo}$ darstellt (vgl. [2]).

	1. Bande	2. Bande	3. Bande	4. Bande	Lit.
$\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$	455 nm	352 nm	313 nm	245 nm	
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	394 nm	319 nm	288 nm	219 nm	[2]
$\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$	370 nm	293 nm	264 nm		[3]
$\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$	327 nm	273 nm	244 nm		[2]
MoS_4^{2-}	463 nm	316 nm	241 nm		[4]
WS_4^{2-}	391 nm	276 nm	222 nm		[4]

Die MoO-Valenzkraftkonstante läßt sich mit den von uns angegebenen Gleichungen^[5] abschätzen:

$$f_{\text{MoO}} = 5,3 \text{ mdyn/}\text{\AA} \quad (f_{\text{MoO/MoO}} = 0,5).$$

Sie ist, wie zu erwarten, gegenüber den Werten im MoO_4^{2-} ^[5] und $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ^[5] etwas kleiner.

Eingegangen am 4. Oktober 1967 [Z 631]

[*] Dr. A. Müller, Dr. B. Krebs und E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] A. Müller, B. Krebs u. M. Stockburger, 9. European Congress on Molecular Spectroscopy, Madrid 1967, Abstracts of Papers, S. 87.