

Die Feinstruktur des Ruthenium(III)-bromids

Von K. Brodersen^[*]

RuBr₃ kristallisiert nicht wie bisher angenommen hexagonal mit TiJ₃-Struktur (Raumgruppe D_{6h}³)^[1], sondern rhombisch (Raumgruppe D_{2h}¹³)^[2]. Die Elementarzelle (a = 6,47 Å, b = 11,205 Å, c = 5,855 Å) enthält 4 Formeleinheiten (D_{rö} = 5,34 g·cm⁻³; D_{pykn} = 5,42 g·cm⁻³).

Die röntgenographische Bestimmung der Struktur durch Patterson- und Fourier-Synthesen (Verfeinerung der Strukturparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergibt als Bauelemente charakteristische (Ru₂Br₃)Br_{6/2}-Gruppen mit annähernd oktaedrischer Umgebung der Ru-Atome. Die Punktlagen der Raumgruppe D_{2h}¹³ sind wie folgt besetzt:

- 4 Ru in 4 (e) mit x = 0,254; und z = 0,0165
- 4 BrI in 4 (f) mit x = 0,587 und y = 0,599
- 4 BrII in 4 (f) mit x = 0,089 und y = 0,405;
- 2 BrIII in 2 (a) mit x = 0,571
- 2 BrIV in 2 (b) mit x = 0,945

Durch die Bildung von Ru₂-Gruppen wird das magnetische Moment stark erniedrigt ($\chi_{\text{Mol}} = 108 \cdot 10^{-6}$ bei 20 °C, temperaturunabhängig). Die Atomabstände betragen: Ru–Ru = 2,73 Å (kürzester Abstand zwischen zwei Ru₂-Paaren in der Kette = 3,12 Å); Ru–Br (innerhalb der Ru₂Br₃-Gruppe) = 2,46 Å; Ru–Br (zu den verknüpfenden 6 Br-Atomen) = 2,52 und 2,54 Å; Br–Br (kürzeste Abstände) = 3,38, 3,47 und 3,53 Å.

RuBr₃ mit der Gruppierung (M₂X₃)X_{6/2} trägt zur Vervollständigung der von Schäfer und Schnering aufgestellten Systematik der Strukturen von Übergangsmetallhalogeniden bei^[3].

[GDCh-Ortsverband Aachen,
am 24. Oktober 1967]

[VB 109a]

[*] Prof. Dr. K. Brodersen
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] H. G. Schnering, K. Brodersen, F. Moers, H. K. Breitbach u. G. Thiele, J. Less-common Metals 11, 288 (1966).
- [2] H. K. Breitbach, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.
- [3] H. Schäfer u. H. G. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

Zur Struktur von β-RuCl₃, RuJ₃, IrBr₃ und IrJ₃

Von K. Brodersen^[*]

Ein Vergleich der Pulveraufnahmen zeigt, daß RuJ₃ und β-RuCl₃ die gleiche Struktur haben wie RuBr₃^[1]. Die Intensitätsberechnung der Debyeogramme von RuJ₃ und β-RuCl₃ ergibt gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Intensitäten, wenn die Atom-Parameter der RuBr₃-Struktur ((Ru₂X₃)X_{6/2}-Einheiten) verwendet werden. Die von Fletcher^[2] angegebene Struktur des β-RuCl₃ muß daher analog zur RuBr₃-Struktur verfeinert werden; dafür spricht auch die Aufspaltung der Ru–Cl-Banden im IR-Spektrum^[2], die mit der von uns gefundenen D_{2h}-Symmetrie^[1] zu vereinbaren ist. Die Molsuszeptibilitäten^[1, 2] entsprechen lediglich einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus, nicht aber dem für die d₅-Konfiguration des Ru³⁺ zu erwartenden temperaturabhängigen Paramagnetismus.

IrBr₃ und IrJ₃ (Einkristalle durch „chemischen Transport“: 900 → 450 °C oder 1000 → 400 °C^[3]) kristallisieren monoklin mit den Gitterkonstanten: IrBr₃ (a = 6,30 Å, b = 10,98 Å,

c = 6,34 Å und $\beta = 108,7^\circ$); IrJ₃ (a = 6,74 Å, b = 11,75 Å, c = 6,80 Å und $\beta = 108^\circ$).

IrBr₃ hat AlCl₃-Struktur, die jedoch stark fehlgeordnet ist^[3]. Nach Modellrechnungen ist diese Fehlordnung auf Verschiebungen ganzer Br–Ir–Br-Schichtpakete zurückzuführen; bei der Verschiebung wird die kubisch dichteste Packung der Br-Atome beibehalten. Der AlCl₃- und der CrCl₃-Typ erscheinen nur noch als Spezialfälle eines Strukturprinzips mit kubisch dichtester Packung der Anionen und geordneter Verteilung der Kationen innerhalb einer Schicht^[3].

[GDCh-Ortsverband Gießen,
am 14. November 1967]

[VB 109b]

[*] Prof. Dr. K. Brodersen
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] H. K. Breitbach, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

[2] J. M. Fletcher, W. E. Gardner, A. C. Fox u. G. Topping, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1038.

[3] H. Ohnsorge, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

Einzelschritte bei der Chemisorption von Gasen an Metallen

Von W. M. H. Sachtler^[*]

Die Chemisorption von Gasen an Metallen wird primär nicht von den kollektiven Größen des metallischen Zustandes – Fermiwellen, Löcher im d-Band usw. – sondern von den chemischen Eigenschaften der individuellen Oberflächenatome, sowie der Atome des Gasmoleküls bestimmt. Ganz ähnlich wie in der Komplexchemie werden die chemischen Eigenschaften eines adsorbierenden Atomes durch die schon vorhandenen Nachbarn dieses Atoms modifiziert. Es wird untersucht, welche Rolle die Geometrie – Größe der adsorbierten Atome, Zahl der „Plätze“ an der Oberfläche – bei der Chemisorption spielt im Vergleich zur Stöchiometrie, d.h. der Zahl der Valenzelektronen der Oberflächenatome.

Die Chemisorption von Gasen des Typs H_aX an reinen Ge- oder Si-Oberflächen erfolgt stöchiometrisch^[1]: jedes Molekül dissoziert in ein H-Atom und ein X-Atom, jedes H-Atom sättigt ein Oberflächenatom, jedes X-Atom ein Oberflächenatom ab; insgesamt werden also 2a Oberflächenatome je H_aX-Molekül abgesättigt. Die Oberflächenatome verhalten sich als einwertige Spezies, da von den vier Valenzelektronen jedes Ge-Atoms drei Elektronen für kovalente Bindungen zu den drei nächsten Nachbarn benutzt werden; das vierte Elektron steht – als „dangling bond“ – für die Chemisorption zur Verfügung.

Auch bei typischen Metallen dominiert die Stöchiometrie. Im Gegensatz zu den kovalenten Kristallen (wie Ge) beschränken sich jedoch die Metalle nicht auf die Stöchiometrie der „dangling bonds“, sondern alle Valenzelektronen der Oberflächenatome stehen für die Bindungen mit dem Adsorbat zur Verfügung. Dementsprechend bewirkt die Chemisorption eine starke Entmetallisierung der Oberflächenatome und ist oft zweiseitig dissoziativ: sowohl die Bindungen innerhalb des Gasmoleküls, als auch die innerhalb der Oberfläche können sich öffnen. Daß dabei die Oberflächenatome auch ihre ursprünglichen Gitterplätze verlassen können und sich in günstigere Positionen zwischen oder sogar über den Adsorbatatomen begeben, konnte mit Hilfe des Feldionenmikroskops gezeigt werden^[2]. Solche Umgruppierungen können schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs auftreten. Da jedes Atom, das seinen Gitterplatz verläßt, dort eine Fehlstelle hinterläßt, die sich dann ins Kristallinnere bewegen

kann, ist auch die Injektion von Fehlstellen als Folge der Chemisorption experimenteller Nachprüfung zugänglich.

Oft durchläuft die Chemisorption nacheinander drei Stadien:

1. Chemi-Adsorption (Oberflächenatome sind noch auf ihren ursprünglichen Gitterplätzen).

2. Korrosive Chemisorption (Umgruppierung von Oberflächen- und Adsorbatatomen).

3. Liganden-Chemisorption (die bei (2) nach außen gewanderten Metallatome oder -ionen vervollständigen ihre Ligandenanzahl durch erneute Chemisorption).

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 3. November 1967]

[VB 107]

[*] Prof. Dr. W. M. H. Sachtler
Koninklijke / Shell-Laboratorium, Amsterdam
Badhuisweg 3
Amsterdam (Niederlande)

[1] A. H. Boonstra, Dissertation, TH Eindhoven, 1967.

[2] A. A. Holscher u. W. M. H. Sachtler, Discuss. Faraday Soc. 41, 29 (1966).

Die Bedeutung dieser Untersuchungen besteht einmal in der Möglichkeit, die diffusionsbestimmte Kinetik der Molekülkomplex-Bildung in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Lösungsmittel, Temperatur, Druck usw.) zu studieren und zum anderen darin, daß die Heteroexcimeren – die aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften leicht nachzuweisen sind – als Intermediärprodukte bei Redoxreaktionen auftreten können.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 6. November 1967]

[VB 108]

[*] Prof. Dr. A. Weller
Max-Planck-Institut für Spektroskopie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

Bildung und Eigenschaften von Molekülkomplexen im angeregten Zustand

Von A. Weller [*]

Im Fluoreszenzspektrum von Lösungen, die sowohl Elektronenacceptor- (A) wie Elektronendonatormoleküle (D) enthalten, kann man die Bildung angeregter charge-transfer-Komplexe A^-D^+ (Heteroexcimere) am Auftreten einer langwelligen, nichtstrukturierten Fluoreszenzemission erkennen, das von keiner entsprechenden Veränderung im Absorptionspektrum begleitet wird. Diese im Grundzustand instabilen Molekülkomplexe entstehen nach



durch diffusionsbestimmte Reaktionen zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül mit einer Bildungsenthalpie ($-\Delta H$) von einigen kcal/mol, die bei höherer Temperatur (wenn auch die Rückreaktion eintritt) aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensitäten ermittelt werden kann.

Für die Wellenzahl des Maximums der Komplexemission ergibt sich aus einer einfachen Energiebetrachtung:

$$hc\nu_{\max} = IP_D - EA_A - (C + U) - \Delta H_{A^-D^+}^{\text{solv}} - \delta E_{\text{rep}}$$

Hierbei ist IP_D die Ionisierungsenergie der Donatormoleküle, EA_A die Elektronenaffinität der Acceptor-moleküle, $C + U$ die Coulomb- und Resonanzenergie im Komplex, $\Delta H_{A^-D^+}^{\text{solv}}$ die Solvatationsenergie des Komplexes und δE_{rep} die Abstoßungsenergie zwischen A und D im Grundzustand des Komplexes. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde an einer größeren Zahl von Acceptor-Donator-Systemen unter Verwendung substituierter und unsubstituierter Aromaten und zahlreicher Lösungsmittel geprüft und bestätigt die Richtigkeit der Annahme über den charge-transfer-Charakter der angeregten Molekülkomplexe. Auch ist es dadurch möglich, die Resonanzenergie U abzuschätzen, die auf die Beteiligung lokalisiert angeregter Strukturen



im Komplex zurückgeführt werden kann.

Im System Naphthalin (D) / p-Dicyanbenzol (A) konnte bei höheren Konzentrationen die Bildung angeregter Tripelkomplexe $(DD)^+A^-$ nachgewiesen werden, die bei Temperaturzunahme teilweise zu D und D^+A^- (angeregt) dissoziieren.

Kondensation von D-Glucose mit aromatischen Systemen in flüssigem Fluorwasserstoff

Von F. Micheel [*]

Mehrkerige aromatische Kohlenwasserstoffe^[1] kondensieren mit Aldosen in flüssigem Fluorwasserstoff bei Zimmertemperatur in nucleophiler Reaktion zu Hochpolymeren. Die Substitutionsstelle kann durch Kondensation mit [1-¹⁴C]-D-Glucose und Oxidation zur Carbonsäure ermittelt werden. Carbazol gibt eine polymer-homologe Reihe von Kondensationsprodukten. In allen Fällen liegen C-C-Bindungen vor, und die OH-Gruppen des Zuckerteils lassen sich acetylieren. Steinkohlen verschieden Alters geben als aromatische Systeme ebenfalls Kondensationsprodukte (Markierung mit [1-¹⁴C]-D-Glucose; glykosidisch gebundene D-Glucose wird durch Hydrolyse entfernt)^[2]. Auch reinster Graphit (99,999 % C) kondensiert unter Ausbildung kovalenter Bindungen (0,6–1,8 % [1-¹⁴C]-D-Glucose)^[3]. Alle Kondensationsprodukte sind frei von wasserlöslichen Selbstkondensationsprodukten der D-Glucose. Aus Benzol und [1-¹⁴C]-D-Glucose wird neben anderen Kondensationsprodukten Triphenylmethan erhalten, dessen tertiares markiertes C-Atom aus der D-Glucose stammt (Ausbeute: 15 %, bezogen auf D-Glucose). Aus Toluol und [1-¹⁴C]-D-Glucose entsteht neben einem Methylanthracen ein in Lösung blau fluoreszierender Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{24}$, $[\alpha]_D = -44^\circ$ (Benzol), der noch aliphatische Reste enthält (Ausbeute: ca. 4 %, bezogen auf D-Glucose).

[GDCh-Ortsverband Harz, am 27. Oktober 1967 in Clausthal-Zellerfeld]

[VB 106]

[*] Prof. Dr. F. Micheel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] F. Micheel u. L. Rensmann, Makromolekulare Chem. 65, 26 (1963); A. H. Haines u. F. Micheel, ibid. 80, 74 (1964); F. Micheel u. H. Licht, Tetrahedron Letters 1965, 3701; F. Micheel u. H. Licht, Makromolekulare Chem. 103, 91 (1967).

[2] F. Micheel u. D. Laus, Brennstoff-Chem. 47, 345 (1966).

[3] F. Micheel, Vortrag auf dem Internat. Symposium über die Chemie der Kohlenhydrate, Kingston (Ont.), Juli 1967; Vortrag in Osaka, 13. Okt. 1967.

Über das reaktionskinetische Prinzip der erregbaren Systeme

Von W. Seidel [*]

Vor rund 70 Jahren beobachtete W. Ostwald^[1] im Verhalten des Systems Fe/HNO₃ auffallende Analogien zu Erscheinungen, die aus der Reizphysiologie bekannt waren. Dieser Befund ließ ein verallgemeinerungsfähiges reaktionskinetisches Prinzip vermuten, das keine Spezialität der belebten Natur ist. In der Tat sind viele solcher sogenannter „kinetischer“