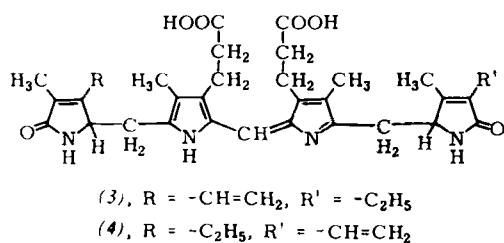
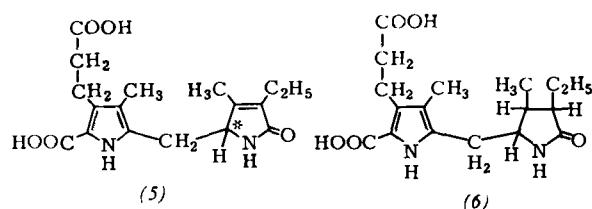


ist Bilirubin-dimethylester eingezeichnet). Die Reaktion eignet sich ganz allgemein zur Darstellung unsymmetrischer Biladiene, z.B. Mesobilirubin.

Durch Verwendung einer an der Methinbrücke ^{14}C -markierten Verbindung (2) (Sternchen) kann man radioaktives Bilirubin leicht gewinnen.



Weiter wird die Synthese zweier vinylsubstituierter Urobiline (3) und (4) beschrieben. Verbindungen dieses Typs werden in optisch aktiver Form nach Behandlung mit Antibiotika in den Faeces ausgeschieden.



Erstmalig gelang die Trennung von Pyrrolon- und Pyrrolodionderivaten (5) bzw. (6) in ihre optischen Isomeren. Die Verbindungen sollen zur Synthese optisch aktiver Urobiline und Stercobilin verwendet werden.

[GDCh-Ortsverband München,
 am 14. November 1967] [VB 127]

[*] Prof. Dr. H. Plieninger
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Die Untersuchungen wurden von den Herren F. El-Barkawi, Dr. U. Lerch, Dr. R. Steinsträßer, U. Oswalt, J. Ruppert und A. Tapia ausgeführt.

[1] E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 1952 (1964).

Molekulares Verhalten in hohen elektrischen Feldern und an Grenzflächen

Von J. H. Block [*]

In extrem hohen elektrischen Feldern ($> 10^7 \text{ V/cm}$) werden Moleküle so stark polarisiert, daß ein Elektron heraustritt und ein Ion entsteht. Dieser Prozeß der Feldionisation wird ausgenutzt, um mittels massenspektroskopischer Analysentechnik molekulares Verhalten in hohen elektrischen Feldern zu untersuchen.

Diese hohen Felder lassen sich nur an Grenzflächen erzeugen, wie etwa im Feldionenmikroskop von E. W. Müller. Die Feldionen-Massenspektrometrie kann daher auch zum Studium gewisser Grenzflächenreaktionen dienen.

Die bei Feldstärken von 10^6 bis 10^7 V/cm in Molekülen induzierten Energien bewirken eine beachtliche Veränderung im chemischen Verhalten insbesondere polarer Substanzen. Beispielsweise werden Assoziationsreaktionen von Dipol-Molekülen feldabhängig. Diese Abhängigkeiten lassen sich durch Feldimpulsmethoden nachweisen. Dabei wird zunächst ein

elektrisches Feld ($< 10^7 \text{ V/cm}$) zum Einstellen eines Zustandes erzeugt. Durch einen kurzen Impuls wird dieser Zustand ionisiert und direkt im Massenspektrometer analysiert. So läßt sich zeigen, daß vom HCOOH -Molekül, bei dem das polare Monomere in die dipollose dimere Form assoziiert, in hohen elektrischen Feldern die monomere Form stabilisiert wird.

Feldimpulsmethoden, verbunden mit direkter massenspektrometrischer Analyse der entstehenden Ionen, ermöglichen auch kinetische Studien von Oberflächenreaktionen. Durch Variation der Pulsfolge von 1 sec auf 10^{-5} sec können Reaktionsprodukte von Oberflächenreaktionen analysiert werden, die sich innerhalb dieser Zeiten gebildet haben. Für die heterogene Katalyse stellt dieses Verfahren eine sehr direkte Untersuchungsmethode dar, deren Verständnis lediglich durch feldinduzierte Vorgänge erschwert wird.

Von besonderem Interesse sind die durch Feldionisation erzeugten Molekülionen, die wegen ihrer geringen energetischen Anregung ihr eigenes chemisches Verhalten sehr eindrucksvoll demonstrieren.

[GDCh-Ortsverband Hannover,
 am 9. November 1967]

[VB 112]

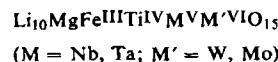
[*] Priv.-Doz. Dr. J. H. Block
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
 1 Berlin 33 (Dahlem), Faradayweg 4-6

Neuere Ergebnisse zur Kristallchemie polynärer Oxide

Von E. Kordes [*]

Nicht nur bei komplizierten, sondern auch bei einfachen Gittern wird vielfach eine überraschende Toleranz gegen isomorphen Ersatz der Kationen durch andere positive Ionen sogar verschiedener Wertigkeit beobachtet. Schon 1935 konnte kontinuierliche Mischkristallbildung zwischen MgO , LiFeO_2 und Li_2TiO_3 [1] (alle drei mit NaCl -Struktur), in neuerer Zeit auch von MgO oder NiO und LiFeO_2 (alle mit NaCl -Struktur) mit dem rhomboedrischen LiCrO_2 (deformierte NaCl -Struktur mit geregelter Kationen-Verteilung [2]) nachgewiesen werden, ebenso zwischen MgO und LiVO_2 (isotyp mit LiCrO_2). Bekannt sind auch die mit MgO isotypen kubischen Verbindungen Li_3NbO_4 und Li_3TaO_4 . Diese beiden Mischoxide geben wiederum kontinuierliche Mischkristallreihen mit MgO , Li_2TiO_3 und LiFeO_2 . Hier handelt es sich also um den gekoppelten isomorphen Ersatz von $(\text{Li}^+)_9(\text{M}^{3+})_3$ durch $(\text{Mg}^{2+})_{12}$ oder $(\text{Li}^+)_8(\text{Ti}^{4+})_4$ oder $(\text{Li}^+)_6(\text{Fe}^{3+})_6$.

Es wurden auch stabile homogene Mischkristalle der Gesamtzusammensetzung



mit NaCl -Struktur hergestellt.

Das ebenfalls einfache oxidische Spinellgitter zeigt eine ähnliche Toleranz gegen Kationensubstitution. Der Alkali-Spinell LiAl_5O_8 läßt sich vom sehr ähnlichen Spinell $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ durch den Ersatz $2 \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+\text{Al}^{3+}$ herleiten; entsprechendes gilt für den analogen Spinell LiFe_5O_8 . Überraschenderweise gibt LiFe_5O_8 mit dem nicht isotypen rhomboedrischen LiCrO_2 oder $\text{Li}_4\text{Cr}_4\text{O}_8$ (deformierte NaCl -Struktur) eine kontinuierliche Mischkristallreihe: im Spinellgitter des LiFe_5O_8 werden überschüssige Kationen untergebracht.

Auch Cu^{+} -Ionen können in Spinelle eingebaut werden. LiFe_5O_8 und CuFe_5O_8 geben z.B. eine lückenlose Mischkristallreihe. In $\text{LiIn}^{\text{III}}\text{Cr}_4^{\text{III}}\text{O}_8$ konnten 20 Mol-% Li^+ durch Cu^{+} ersetzt werden.

Cu_2O bildet auch mit den Oxiden der leichteren dreiwertigen Seltenerdmetalle Verbindungen. So wurden die neuen Mis-

oxide CuLaO_2 , CuPrO_2 , CuNdO_2 , CuSmO_2 und CuEuO_2 erhalten, die miteinander isotyp sind und im rhomboedrischen NaHF_2 -Gitter kristallisieren.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 7. November 1967] [VB 113]

[*] Prof. Dr. E. Kordes,
Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] E. Kordes, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A 92, 139 (1935).

[2] W. Rüdorff, Z. Naturforsch. 9b, 614 (1954).

Neue Ergebnisse aus der Chemie der Komplexverbindungen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen

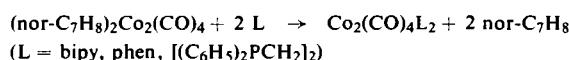
Von H. Behrens [*]

Die Oxidation des mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ isoelektronischen $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Jod führt schrittweise zu $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}^{[1,2]}$. Der auf diesem Wege nicht zugängliche zweikernige anionische Komplex $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ entsteht bei der Reduktion des zweikernigen Neutralkomplexes mit Natriumamalgam in THF^[3]. Aus den IR-Spektren folgt für $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ eine doppeltoktaedrische Anordnung der Liganden mit J als gemeinsamer Spitze und linearer Cr-J-Cr-Verknüpfung^[4]. Aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ und flüssigem NH_3 erhält man den ionischen Cr^I-Komplex $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_4]\text{J}$, in dem sich die CO-Gruppen zueinander in *trans*-Stellung befinden. Mit anderen ein- und zweikernigen N- oder P-Liganden setzt sich $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ im allgemeinen unter Oxidation zu elementarem Jod und Reduktion zu Penta- bzw. Tetracarbonyl-chrom(0)-Verbindungen um^[5].

In der Reihe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}, \text{OCN}$)^[3,6,7] befinden sich in den zweikernigen Komplexen die Pseudo-Halogene analog zu den entsprechenden J-Derivaten in Brückenzustellung. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$ ist, wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^-$, eine Isothiocyanat-Verbindung mit einer Cr-N-Bindung^[4].

M^0 -Verbindungen können aus Cyanometallaten(0)^[8] sowie aus reinen Dicyclopentadienyl-Komplexen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) und gemischten Cyclopentadienyl-Metall-Kohlenmonoxidkomplexen^[9,10]) synthetisiert werden. Hervorzuheben ist hier besonders die Darstellung des trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_2$ tripy aus $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und $2,2'\text{-}6,2''\text{-Terpyridyl (tripy)}$ ^[11].

Während $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Lewis-Basen zu Co^{II} und $\text{Co}^{\text{-I}}$ disproportioniert, bildet sich bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ ($\text{C}_6\text{H}_8 = 1,3\text{-Cyclohexadien}$) mit 2,2'-Bipyridyl (bipy) oder 1,10-Phenanthrolin (phen) $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{bipy})_3][\text{Co}^{\text{-I}}(\text{CO})_4]$ bzw. $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{phen})_3][\text{Co}^{\text{-I}}(\text{CO})_4]$ ^[12]. Dagegen lässt sich im $(\text{nor-C}_7\text{H}_8)_2\text{Co}_2(\text{CO})_4$ das Norbornadien nach



ersetzen, womit erstmalig Kobaltcarbonylderivate erhalten wurden, in denen insgesamt vier CO-Gruppen durch N- oder P-Liganden substituiert sind^[12]; sie haben die gleiche Struktur wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$ wird durch J_2 zum kovalenten pentakoordinierten $\text{JCo}(\text{CO})_2\text{L}$ oxidiert, mit Na-Metall dagegen zum salzartigen tetrakoordinierten $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}]$ reduziert^[12].

[GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 17. November 1967 in Erlangen und
GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 7. Dezember 1967 in Tübingen] [VB 114]

[*] Prof. Dr.-Ing. H. Behrens
Institut für Anorganische Chemie der Universität
852 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] H. Behrens u. H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349 (1961).
- [2] H. Behrens u. R. Schwab, Z. Naturforsch. 19b, 768 (1964).
- [3] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966).
- [4] E. Lindner u. H. Behrens, Spectrochim. Acta 23 A, 3025 (1967).
- [5] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967).
- [6] H. Behrens, R. Schwab u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 590 (1966).
- [7] H. Behrens u. D. Herrmann, Z. Naturforsch. 21b, 1236 (1966).
- [8] H. Behrens u. A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 (1965).
- [9] H. Behrens u. K. Meyer, Z. Naturforsch. 21b, 489 (1966).
- [10] H. Behrens, H. Brandl u. K. Lutz, Z. Naturforsch. 22b, 99 (1967).
- [11] H. Behrens u. W. Aquila, Z. Naturforsch. 22b, 454 (1967).
- [12] H. Behrens u. W. Aquila, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Untersuchung von Oberflächenreaktionen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen

Von G. Ertl [*]

Die Methode der Beugung langsamer Elektronen (LEED) geht bereits auf das klassische Experiment von Davisson und Germer zum Nachweis der Wellennatur des Elektrons zurück, wurde jedoch erst vor wenigen Jahren zu einem brauchbaren Werkzeug zur Erforschung von Vorgängen an reinen Oberflächen weiterentwickelt.

Trifft ein monochromatischer Elektronenstrahl mit Energien zwischen ca. 20 und 300 eV senkrecht auf eine Einkristallfläche auf, so tritt wegen der geringen Eindringtiefe eine Beugung lediglich an den obersten Atomlagen ein. Nach einer Nachbeschleunigung der elastisch gestreuten Elektronen können deshalb auf einem Fluoreszenzschirm Reflexe beobachtet werden, aus deren Position die Elementarzelle der Oberflächenstruktur abgeleitet werden kann. Eine exakte Strukturbestimmung ist leider wegen des Fehlens eines ausreichenden theoretischen Verständnisses noch nicht möglich.

Die Adsorption von Gasen auf reinen Oberflächen führt häufig zum Auftreten neuer zusätzlicher Reflexe im Beugungsbild, die zeigen, daß die Adsorptionsschicht eine geordnete zweidimensionale Überstruktur bildet. In günstigen Fällen können dafür plausible Strukturmodelle angegeben werden, so z.B. bei der Adsorption von Äthylen auf einer (110)-Fläche des Kupfers. Die Bedeckung einer Oberfläche kann auf verschiedene Art fortschreiten: beispielsweise über die Bildung mehrerer verschiedener zweidimensionaler Phasen mit unterschiedlichem Bedeckungsgrad, die im Übergangsgebiet in Form größerer Inseln nebeneinander vorliegen können (O_2 auf (110)-Cu); oder mit einem mehr oder weniger kontinuierlichen Anwachsen des (mikroskopischen) Bedeckungsgrades und laufender Veränderung der Lage der Reflexe (O_2 auf (110)-Pd). Die aufeinanderfolgende Einwirkung verschiedenartiger Teilchensorten kann unter Umständen zur Verdrängung oder zur Bildung geordneter Mischphasen ($\text{C} + \text{O}_2 + (100)\text{-Cu}$) führen. Zerfallsreaktionen lassen sich an der Veränderung des Beugungsbildes verfolgen (C_2H_4 auf (110)-Ni). Quantitative kinetische Aussagen können über die Messung der Intensität eines bestimmten Reflexes erhalten werden (Reaktion $\text{O}_{\text{ad}} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{2,\text{g}}$ auf (110)- und (100)-Cu).

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 16. November 1967]

[VB 123]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Ertl
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21