

[2] Dem in LiCl-freier Lösung erst oberhalb 0 °C entstehenden 12-Linien-Spektrum des Monodeuteriobenzolradikal-Anions ist das 15-Linien-Spektrum des durch Isotopenaustausch gebildeten Benzolradikal-Anions überlagert – Das „neue“ Spektrum des Toluolradikal-Anions entsteht vorzugsweise beim Erwärmen LiCl-freier Lösungen mit hohem THF-Anteil

[3] T. R. Tuttle, J. Amer. chem. Soc. 84, 2839 (1962); J. R. Bolton, J. chem. Physics 41, 2455 (1964).

[4] R. L. Myers u. C. Talbot, zitiert in F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 113.

[5] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962).

[6] P. Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[7] Diese Auffassung wird auch von A. Weller vertreten; persönliche Mitteilung.

[8] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, Angew. Chem. 80, 996 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[9] Die Größe der Aufspaltung hängt von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

Struktur des geschmolzenen Antimons^{**}

Von H. U. Gruber und H. Krebs^{*}

Die Streuintensitätsverteilung von Mo-Strahlung an einer freien Oberfläche geschmolzenen Antimons wurde nach dem Verfahren von Bragg-Brentano – mit nachgeschaltetem gebogenem Quarzkristall-Monochromator^[1] und Diskriminatator – mit hoher Genauigkeit gemessen. Die Schmelze befand sich in einer Quarzküvette mit einem beheizbaren Fenster aus Glanzkohlenstoff. Zur Normierung der gemessenen Intensitäten wurde ein empirisches Verfahren^[2] nach Hosemann benutzt.

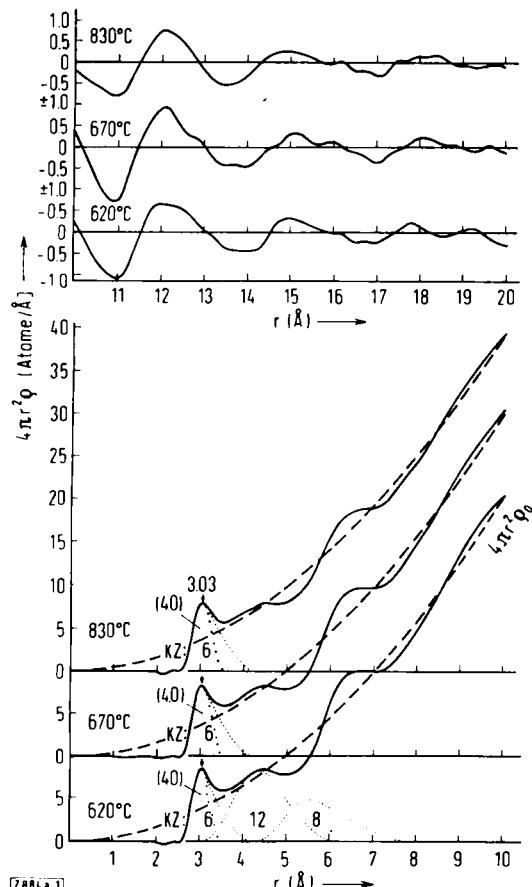


Abb. 1. Atomverteilungskurven für geschmolzenes Antimon. Für r -Werte > 10 ist in einem um den Faktor 5 vergrößerten Maßstab nur die Abweichung von der statistischen Verteilung wiedergegeben.

Abbildung 1 zeigt die Atomverteilungskurven bei 620 (unterkühlt), 670 und 830 °C. Man erkennt Maxima bei $r \approx n \cdot 3,03$ Å mit $n \approx 1, 2, 3, 4, 5$ und 6; außerdem ist ein gut entwickeltes Maximum bei $r \approx \sqrt{2} \cdot 3,03$ Å zu sehen.

Hosemann^[3] hat kürzlich auf die micellare Struktur von Metallschmelzen hingewiesen. Entsprechend dürfte sich die Antimonschmelze aus Doppelschichten begrenzter Ausdehnung aufbauen, wie man sie aus einem primitiv kubischen Gitter parallel (100) herausschälen kann (Abb. 2). Innerhalb dieser Doppelschichten sind vermutlich nicht alle Atomabstände gleich, sondern alternieren wie im Gitter des schwarzen Phosphors oder des GeS^[4]. Die Doppelschichten sollten sich ähnlich wie beim GeS übereinanderlagern, da Antimon sehr stark dazu neigt, σ -Bindungen zu betätigen, und die sp-Hybridisierung etwas zurücktritt^[4]. In Abbildung 2 ist eine Möglichkeit zur seitlichen Verknüpfung der Doppelschichten angegeben.

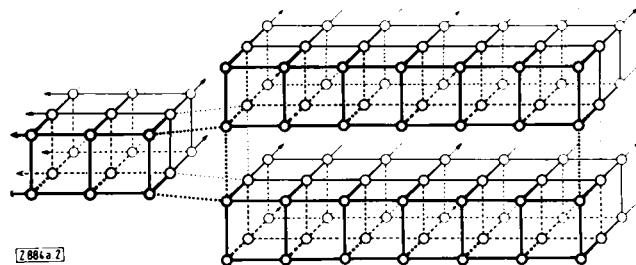


Abb. 2. Schematische Darstellung der Nahordnung in geschmolzenem Antimon.

Die große Beweglichkeit der Atome in der Schmelze beruht wahrscheinlich auf dem leichten Wechsel zwischen zweiseitiger σ -Bindung und einseitiger sp-Hybridbindung, so daß eine mesomere Bindung leicht auf der einen Seite gelöst und dafür auf der anderen verstärkt werden kann^[4].

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 884a]

[*] Dr. H. U. Gruber und Prof. Dr. H. Krebs
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

[**] Vgl. H. U. Gruber, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968; H. U. Gruber u. H. Krebs, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] H. Krebs, H. Weygand u. M. Haucke, Angew. Chem. 70, 468 (1958).

[2] Vgl. H. Krebs, N. Bernhardt, H. Thurn u. H. Welte, Z. anorg. allg. Chem. 357, 247 (1968).

[3] R. Hosemann, unveröffentlicht.

[4] Vgl. H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von H. P. L. Walter: Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry. McGraw-Hill, London 1968.

Elektrische Leitfähigkeit und Chalkogenidglasbildung in Schmelzen von Ge–As–Se und Ge–Sb–Se I^{**}

Von R. W. Haisty und H. Krebs^{*}

Aus einer Schmelze kann ein hochpolymeres Glas nur gebildet werden, wenn ein großer Anteil zweibindiger Atome (z. B. O, S, Se, Te) oder Atomgruppen (z. B. CH_2) mit einem Bindungswinkel $< 180^\circ$ vorhanden ist, der eine unregelmäßige Verknüpfung erlaubt^[1, 2] und zusammen mit einer geringfügigen thermischen Dissoziation eine gewisse Beweglichkeit der Atome in einer viscosen Schmelze zuläßt. Enthält das Ausgangsmaterial zu viele drei- (z. B. P, As, Sb) und vierwertige Atome (z. B. Si, Ge), so führen Dissoziationsprozesse nicht mehr zu einer für den schmelzflüssigen Zustand ausreichenden Beweglichkeit der Atome. Der Schmelzvorgang muß dann mit einer völligen Änderung des Bindungssystems verbunden sein. Wie im geschmolzenen Germanium^[3] sollte die

Koordinationszahl 6 angestrebt werden, da wie dort mesomere σ -Bindungen möglich sind. Als Folge müßte metallische Leitfähigkeit auftreten; darüber hinaus wären die Atome dann sehr beweglich, da durch einen lokalen Übergang in einseitig bindende sp-Hybridquantenzustände Bindungen leicht gelöst und andere dafür verstärkt werden können [2, 3]. Die große Beweglichkeit der Elektronen und – damit verbunden – der Atome selbst sollte eine hohe Reaktionsfähigkeit und damit Kristallisation der Schmelzen bewirken.

Die genannten Zusammenhänge konnten in den Systemen Ge–Sb–Se und Ge–As–Se experimentell bestätigt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben konnte auch bei hoher Temperatur nach einer neuen Methode elektrodenlos sehr schnell gemessen werden [4].

Abbildung 1 zeigt den Glasbildungsbereich für langsames und schnelles Abkühlen im System Ge–Sb–Se. Glasbildende Schmelzen sind halbleitend, charakterisiert durch eine breite verbotene Zone (Symbol \circ). Weit außerhalb des Glasgebietes sind die Schmelzen metallisch leitend (\bullet). In einem Übergangsgebiet werden relativ hohe, jedoch nicht metallische Leitfähigkeiten (\otimes) gefunden; die Schmelzen scheinen dort in Mikrobereichen zweiphasig zu sein mit metallisch leitenden

Micellen (die angereichert sind an Ge und Sb) in einer halbleitenden Matrix (angereichert an Se). Die Kristallisation antimonhaltiger Selenschmelzen wird durch einen katalytischen Einfluß des Antimons erleichtert.

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 884b]

[*] Dr. R. W. Haisty

Texas Instruments Inc.

Dallas, Texas 75222 (USA)

Prof. Dr. H. Krebs

Institut für anorganische Chemie der Universität

7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

[**] Vgl. R. W. Haisty, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968.

R. W. Haisty u. H. Krebs, J. non-cryst. Solids, im Druck.

[1] H. Krebs, Angew. Chem. 78, 577 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 544 (1966).

[2] H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von H. P. L. Walter: Fundamentals of Inorganic Chemistry. McGraw-Hill, London 1968.

[3] H. Krebs, V. B. Lazarev u. H. Winkler, Z. anorg. allg. Chem. 352, 277 (1967).

[4] R. W. Haisty, Rev. sci. Instruments 38, 262 (1967); 39, 778 (1968).

[5] R. J. Patterson u. J. M. Brau, Vortrag, Electrochem. Soc. Meeting, Cleveland, Ohio 1966.

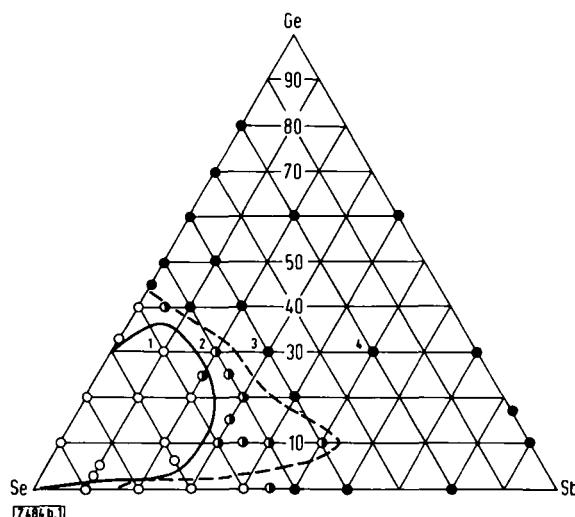


Abb. 1. Glasbildungsbereich im System Ge–Sb–Se bei langsamem (—) [5] und schnellem (— —) Abkühlen. Typische Meßkurven für die Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 4 sind in Abb. 2 wiedergegeben.

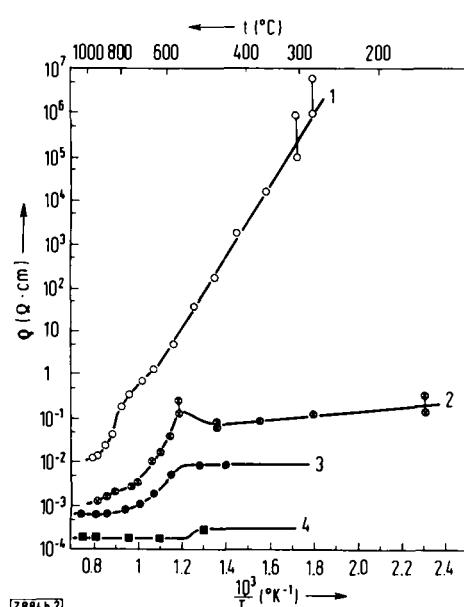


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit in Ge–Sb–Se-Schmelzen. — Meßkurven für die Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 4 (vgl. Abb. 1).

Ungewöhnliche Bildung des ungewöhnlichen 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-diol-Systems und seines 5,12-Dioxaanalogen [1,2]

Von S. Hünig und J. Cramer ^{1*}

Trägt man 30,0 g 1-Äthoxyiminopiperidinium-tetrafluoroborat (1a) [3,4] in eine auf -10°C gekühlte Lösung aus 20 ml Wasser, 20 g Soda und 70 g Kochsalz ein, so entsteht eine mit Äther extrahierbare Base vom $\text{Fp} = 120^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (ca. 20 % Ausbeute), die aufgrund der folgenden Befunde sowie der Röntgenstrukturanalyse [5] als 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-diol (6a) anzusprechen ist. Es wandelt sich also ein sechsgliedriger in einen vierzehngliedrigen Ring um, der zweimal die sehr seltene Kombination [6,7] aus Azo- und α -Hydroxylalkylgruppe enthält.

In Bestätigung früherer Befunde [3] zeigt (6a) $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$ (CH_3OH) mit $\epsilon = 27$, wie für aliphatische *trans*-Azoverbindungen erwartet [8]. Das zwischen 1570 und 1500 cm^{-1} leere IR-Spektrum schließt ebenfalls eine *cis*-Azoverbindung aus [9]. Die scharfe, konzentrationsunabhängige Bande bei 3410 cm^{-1} (C_2Cl_4) ist einer intramolekularen verbrückten OH-Gruppe zuzuordnen: Sie verschwindet bei der Acetylierung von (6a) in Pyridin/Acetanhydrid. Das entstehende (7a) zeigt nunmehr bei 1750 cm^{-1} die Ester-Carbonylbande bei unveränderter UV-Absorption. Die komplizierten NMR-Spektren [2] sind ebenfalls mit den Strukturen (6a) und (7a) im Einklang. Die größten im Spektrometer gefundenen Massen betragen für (6a) 210 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$) und für (7a) 284 ($\text{M}-\text{N}_2$) [10]. In Benzol (osmometrisch) wurde für (7a) ein Mol.-Gew. von 319 gefunden (ber. 312).

Verdünnte HCl isomerisiert (6a) zum sehr schwer löslichen (8a) ($\text{Fp} = 261^{\circ}\text{C}$), dessen Struktur sich aus den folgenden Daten herleitet: Reduktion ammoniakalischer Silbersalzlösung bei ausbleibender Reaktion mit *p*-Nitrobenzaldehyd weist auf ein sek. Hydrazid [3]. Dafür sprechen: Keine UV-Absorption bis 210 nm, zwei NH-Banden bei 3290 und 3250 cm^{-1} (KBr), langwellige CO-Bande (1630 cm^{-1}). Das Auftreten der Amid-II-Bande bei 1560 cm^{-1} verlangt mehr als zehn Ringglieder, weil die Amidgruppe nur in großen Ringen transoid angeordnet sein kann [11]. Das Massenspektrum [10] liefert das geforderte Molekulargewicht von 228, das nach Behandeln mit D_2O auf 232 steigt.

Durch Acetylieren von (8a) entsteht das zu (7a) isomere (9a) ($\text{Fp} = 296^{\circ}\text{C}$) mit einer NH-Bande (3170 cm^{-1}) und zwei CO-Banden (1695 und 1630 cm^{-1}) sowie dem geforderten Molekulargewicht von 312. Konzentrierte HCl „halbiert“