

Die Auffassung des Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$ als Brønstedt-Säure mit einem pK_s -Wert von 6,5^[1] erscheint uns nicht gerechtfertigt, weil damit die Fällung von $[\text{Ph}_4\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]$ aus flüssigem NH_3 bei der hohen Basizität des Lösungsmittels nicht erklärt werden kann. Die Mitwirkung des ungepaarten Elektrons bei der Protonierung ist auch deswegen plausibel, weil bei keinem NO^+ -Komplex bisher Protonierung am NO beobachtet worden ist.

Die weitere Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ führt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]^{4-}$ ^[3].

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 971]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. R. Nast und Dr. J. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] J. D. W. van Voorst u. P. Hemmerich, J. chem. Physics 45, 3914 (1966); s. auch R. G. Hayes, ibid. 48, 4806 (1968).

[2] P. T. Manoharan u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 87, 3340 (1965).

[3] R. Nast u. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.

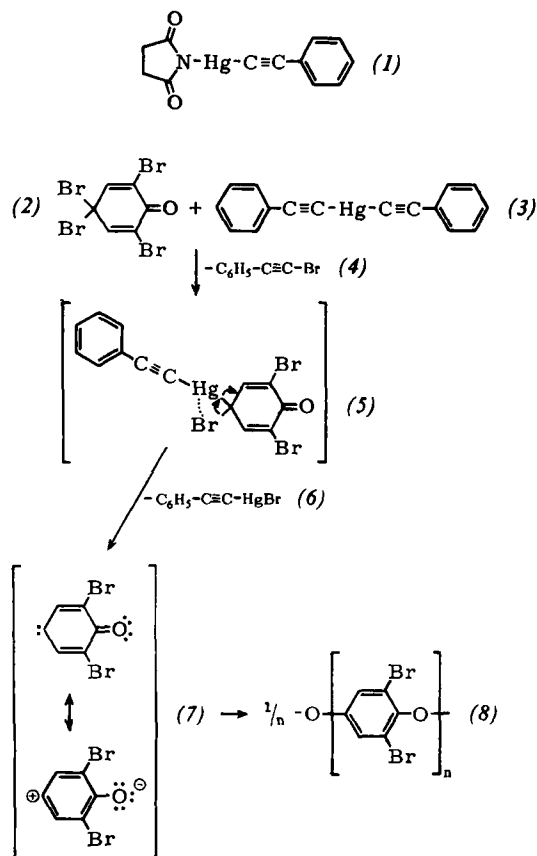
Neue Synthese eines linearen Polyphenylenoxids

Von W. Ried und W. Merkel[*]

Während *N*-Bromsuccinimid mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) in Benzol die Verbindung (1) neben 1-Brom-2-phenylacetylen (4) ergibt und in THF auch noch die zweite Phenylacetylen-Gruppe unter Bildung von Quecksilber-bis(succinimid) ersetzt wird, erhält man mit 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2)^[1] schon bei Zimmertemperatur Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8), 1-Brom-2-phenylacetylen (4) und Phenylacetylenquecksilberbromid (6). (2) enthält wie *N*-Bromsuccinimid mindestens ein positiviertes und damit recht bewegliches Bromatom.

Das Polymere, ein weißes, amorphes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 230–260°C, hat die Bruttoformel $(\text{C}_6\text{H}_2\text{OBr}_2)_n$. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung^[2] in Benzol bei 36°C führte zu einem mittleren Molekulargewicht von 13000 ± 650 , was einer mittleren Kettenlänge von 49–52 Gliedern entspricht. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt weder eine C=O- noch eine O-H-Absorption, aber eine starke C–O–C-Bande bei etwa 1190 cm^{-1} .

Da die Reaktion unter Stickstoff genauso abläuft und auch kein Diphenochinon nachweisbar ist, wird aufgrund der Nebenprodukte (4) und (6) der Reaktionsablauf über (5) und (7) postuliert. Freie Radikale als Zwischenzustand sind unwahrscheinlich, weil die hellgelbe Reaktionslösung ihre Farbe kaum ändert. Bei Verwendung von Quecksilberdiacetat oder -dichlorid bildet sich kein Polymeres. Formal betrachtet muß also sowohl ein Bromkationen- als auch ein Bromidionen-Acceptor beteiligt sein, um die Polymerisation



auszulösen. Bisher konnte nur durch oxidative Kupplung aus 2,4,6-Tribromphenol ein verzweigtes Polymeres dieser Art mit niedrigerem Molekulargewicht dargestellt werden^[3].

Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8)

Äquivalente Mengen 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2) und Quecksilber-bis(phenylacetylid) werden in wasserfreiem THF gelöst und etwa 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Bei Zugabe von Äther oder Methanol fällt das Polymere (8) zusammen mit (6) aus. Durch Digerieren mit Benzol und anschließende Fällung mit Methanol erhält man das reine Polymere. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Eingegangen am 27. März 1969 [Z 973]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Merkel
Institut für organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] E. Schulek u. K. Burger, Acta chim. Acad. Sci. hung. 17, 211 (1958).

[2] Vapor Pressure Osmometer, Model 301 A, Mechrolab Inc.

[3] J. Petit u. F. Laborie-Gardaix, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 3407 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung in Oxiden

Von H.-U. Chun[*]

Bei den Elementen mit hohen Kernladungszahlen und bei Elektronenübergängen zwischen den innersten Schalen ist der Beitrag der Valenzelektronen eines Atoms zur Abschirmung der Kernladung so gering, daß keine meßbare Verschiebung einer Röntgenspektrallinie infolge der Beteiligung

der Valenzelektronen an einer chemischen Bindung auftritt. Im Falle der leichten Elemente kann man jedoch einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die energetische Lage und die Form der Röntgenspektrallinien beobachten, wie dies insbesondere Faessler^[1] an den Röntgen-K-Linien von Si-, P- und S-Verbindungen sowie Meisel^[2] an den K α -Linien von Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni in Verbindungen dieser Elemente nachgewiesen haben. Dieser Einfluß ist bei den Röntgen-K-Spektren von Verbindungen der Elemente

[1] A. Faessler in A. Meisel: Röntgenspektren und chemische Bindung. Vorträge int. Sympos. Leipzig 1965. Physik.-Chem. Institut der Univ. Leipzig, Leipzig 1966, S. 103.

[2] Siehe [1], dort S. 212.

[*] Dr. H.-U. Chun
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 11

Li bis F am größten, da bei diesen Elementen die am Übergang $K \rightarrow L$ ($K\alpha_{1,2}$ -Linie) beteiligte L-Schale direkt die Valenzelektronen enthält. Die Röntgenspektren der Reihe Li bis F können deshalb in besonderem Maße Aufschluß über Änderungen der Bindungsverhältnisse eines dieser Elemente in verschiedenen Verbindungen geben, z.B. über die Art der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden.

Mit einem zur Aufnahme der Röntgenspektren leichter Elemente konstruierten Spektrographen^[3] wurden die O-K-Spektren von BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Yb₂O₃, NiO, ZnO^[4], α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃^[5] mit hoher Auflösung registriert. Die Spektren wurden dabei durch direkte Elektronenanregung (2–4 kV, 1–10 mA) der auf die Anode einer Röntgenröhre in dünner Schicht aufgetragenen, pulverförmigen Proben angeregt. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß zwischen dem Typ des Spektrums (Zahl und Intensitätsverhältnisse der Linien) sowie den energetischen Lagen der einzelnen Linien im O-K-Spektrum einerseits und der Natur der Metall-Sauerstoff-Bindung in diesen Oxiden andererseits charakteristische Zusammenhänge bestehen.

In der Reihe der Erdalkalimetalloxide beobachtet man nur bei CaO, SrO und BaO das für das O²⁻-Ion typische O-K-Spektrum, während man für MgO und auch für die Oxide der Lanthanoide aufgrund ihrer O-K-Spektren einen Übergangszustand zwischen ionischer und kovalenter Bindung annehmen muß. Für NiO, ZnO, BeO, α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ läßt sich aus den Spektren auf einen weitgehend kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung dieser Verbindungen schließen. Innerhalb einer Reihe von Oxiden mit gleicher Kristallstruktur beobachtet man eine Verschiebung aller Linien des O-K-Spektrums zu kleineren Wellenlängen mit zunehmendem Metall-Sauerstoff-Abstand und zunehmendem Ionencharakter (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wellenlängen (Å) der O-K-Linien $\alpha_{1,2}$, α_3 und α_4 von Metalloxiden.

Oxid	Kristallstruktur	M–O-Abstand (Å)	$\alpha_{1,2}$ [a]	α_3 [a]	α_4 [a]
NiO	[c]	2.097	23.622	—	—
MgO	[c]	2.104	23.599	23.560	23.521
CaO	[c]	2.401	23.609	23.525	23.481
SrO	[c]	2.573	23.605	23.519	23.475
BaO	[c]	2.762	23.595	23.501	23.460
BeO	[d]	1.64	23.596	—	—
ZnO	[d]	1.98	23.564	—	—
Sc ₂ O ₃	[e]	2.11 [b]	23.597	—	23.515
Yb ₂ O ₃	[e]	2.25 [b]	23.585	23.538	23.501
Y ₂ O ₃	[e]	2.28 [b]	23.578	23.535	23.478

[a] Fehlergrenze (Standardabweichung): ± 0.008 Å.

[b] Mittlerer M–O-Abstand. [c] NaCl-Typ.

[d] Wurtzit-Typ. [e] C-Typ der Lanthanoidenoxide.

Die O-K-Bande von γ -Al₂O₃ (Maximum: 23.591 Å) ist gegenüber der von α -Al₂O₃ (Maximum: 23.562 Å) zu kleineren Energien verschoben, und die Banden beider Oxide haben eine Feinstruktur, die von der Nahordnung in den Kristallgittern dieser Oxide bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß mit der röntgenspektroskopischen Methode Aussagen über den relativen Ionencharakter der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden und über die Struktur von Nahordnungsbereichen erhalten werden können. Die Anwendung dieser Methode kann außerdem zur Kenntnis der Struktur oxidischer Oberflächenschichten beitragen.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden und Chemisches Colloquium der Universität Mainz, am 7. November 1968] [VB 193]

[3] H.-U. Chun, Dissertation, Universität Frankfurt (Main) 1963.

[4] H.-U. Chun u. D. Hendel, Z. Naturforsch. 22a, 1401 (1967).

[5] H.-U. Chun u. G. Klein, Physics Letters 28 A, 334 (1968).

Neben Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung liefert auch die Rotationsspektroskopie Aussagen über die Molekülgeometrie. Bei bekannten Atommassen bestimmen die Bindungsabstände und -winkel die Hauptträgheitsmomente, von denen allein die Rotationsenergieterme des frei rotierenden Moleküls (Gasphase) abhängen. Hat man das Spektrum zugeordnet, so sind die Hauptträgheitsmomente bekannt.

Moleküle, die Isotope enthalten, haben wegen der verschiedenen Massen trotz gleicher Geometrie unterschiedliche Hauptträgheitsmomente und somit unterschiedliche Spektren. Sind genügend viele Isotopenspektren analysiert, kann man von einem ausreichend großen Satz von Hauptträgheitsmomenten auf die Strukturparameter zurückrechnen.

Schwierigkeiten bereitet die Rotationsschwingungswechselwirkung. Wenn irgend möglich, gibt man eine „r_s-Struktur“ an (s = Substitution). Zur Lokalisierung eines jeden Atoms werden dabei Differenzen der Hauptträgheitsmomente des Moleküls vor und nach der Isotopen Substitution genau dieses Atoms benutzt. So hebt sich der substitutionsunabhängige, größere Anteil der Rotationsschwingungswechselwirkung weg. Allerdings muß jedes Atom gezielt substituiert werden. Zumindest partielle r_s-Strukturen sind für ca. 500 kleinere und mittelgroße Moleküle angegeben worden. Die Genauigkeit der Abstände liegt zwischen 0.001 und 0.01 Å. Die Bestimmung der physikalisch definierten „Gleichgewichtsstruktur“ (Minima der Potentialhyperfläche) würde die explizite Berücksichtigung der Rotationsschwingungswechselwirkung erfordern, d.h. die Analyse der Rotationsspektren auch in den angeregten Schwingungszuständen einer jeden Schwingung für alle benötigten, Isotope enthaltenden Moleküle. Der Aufwand ist nur für kleinste Moleküle zu leisten. Man glaubt aber, daß die obige r_s-Struktur der Gleichgewichtsstruktur sehr nahe kommt.

Neben der Geometrie liefert die Rotationsspektroskopie viele Aussagen zur Struktur im weiteren Sinne: definierte Dipolmomentkomponenten, innere Beweglichkeiten etc. Die apparative Seite wird gekennzeichnet durch hohe Auflösung, aber geringe Intensität der Spektren und die Benutzung der Hohlleitertechnik des Mikrowellengebiets sowie monochromatischer, durchstimmbarer Strahlungsquellen (Röhren).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 14. November 1968] [VB 192]

[*] Prof. Dr. H. D. Rudolph
Physikalisches Institut der Universität
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3

Die Grenze zwischen fluiden Phasen als Barriere für den Durchtritt von Molekülen

Von W. Nitsch^[*]

Der Phasenwechsel von Molekülen an den Grenzen zwischen fluiden Phasen ist als kinetische Folge von Transportvorgängen und Grenzflächenreaktionen aufzufassen, wobei im Reaktionsschritt mit Solvatisierungen der austauschenden Moleküle zu rechnen ist, deren Geschwindigkeiten die Grenzflächendurchtrittsbarriere bestimmen. Da dieser Folgeprozeß im allgemeinen transportkontrolliert ist oder so betrachtet wird, ist über diesen heterogenen Reaktionstyp, der für die Stoffübertragung von Bedeutung sein kann, sehr wenig bekannt. Aus den Diffusionsgesetzen geht hervor, daß die Grenzflächenreaktionen bei ruhenden oder laminar strömenden Phasen nur bei sehr kurzen Phasenkontaktzeiten erfaßt werden können. Beim Stoffaustausch an turbulent bewegten Phasen sind die entsprechenden Transportvorgänge

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Nitsch
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21