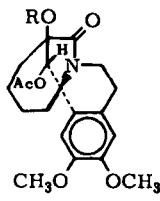
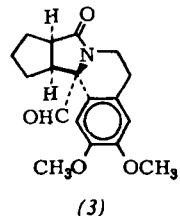


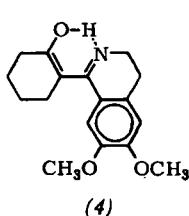
(1a), R = H
(1b), R = Ac
(1c), R = Ms



(2a), R = Ac
(2b), R = Ms



(3)



(4)

Bei der Verseifung erhält man unter Umkehr der Umlagerung das Diol (1a) zurück. Aus dem Monomesylat (1c) entsteht ebenfalls unter Umlagerung das Mesylat-Aacet (2b). Bei der Verseifung nach Zemplén fragmentiert (2b) zum tertiären Aldehyd (3). Die dem Aldehyd (3) entsprechende Carbonsäure decarboxyliert in konzentrierter Schwefelsäure unter erneuter tiefgreifender Umlagerung zum Dihydroisochinolin-Derivat (4), dessen Struktur durch eine unabhängige Synthese gesichert ist.

[*] Dipl.-Chem. S. Mohr, Prof. Dr. A. Mondon, Dr. G. Vilhuber und Chr. Fischer
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Darstellung und Strukturchemie gemischter Oxo-thio-selenometallate

Von A. Müller (Vortr.) und E. Diemann [*]

Durch Einleiten von H_2S oder H_2Se in wäßrige Lösungen von $MoO_2S_2^{2-}$, $WO_2S_2^{2-}$, $MoO_2Se_2^{2-}$ und $WO_2Se_2^{2-}$ [(1)–(4)] lassen sich in Gegenwart von $CsCl$ folgende Verbindungen in Form farbiger Kristalle darstellen: Cs_2MoOS_3 , Cs_2WOS_3 , Cs_2MoOSe_3 , Cs_2WOSe_3 , Cs_2MoOS_2Se , Cs_2WOS_2Se , $Cs_2MoOSSe_2$ und Cs_2WOSSe_2 .

Für die Darstellung ist wesentlich, daß bei den Ionen (1) bis (4) im ersten Reaktionsschritt der elektronegativere Sauerstoff ersetzt wird und daß die Caesiumsalze relativ schwer löslich sind. Alle angegebenen Salze lösen sich in Wasser mit tiefer Farbe und haben charakteristische Elektronenspektren. Die hohen Extinktionskoeffizienten weisen auf M-X- π -Bindungen hin (M = Mo, W; X = O, S, Se). Für die $\nu(MX)$ -Valenzschwingungen lassen sich charakteristische Bereiche angeben: $\nu(MO)$: 800–900 cm^{-1} , $\nu(MS)$: 450–480 cm^{-1} , $\nu(MSe)$: 300–360 cm^{-1} .

Die aus den Valenzkraftkonstanten nach Siebert abgeschätzten Bindungsgrade deuten ebenfalls auf delokalisierte π -Bindungen hin. Sich entsprechende Kraftkonstanten haben in verschiedenen Ionen sehr ähnliche Werte.

Aus Einkristall- und Pulveraufnahmen wurden die röntgenographischen Daten bestimmt. Alle oben angegebenen Verbindungen kristallisieren rhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma.

Die Gitterkonstanten schwanken nur wenig: a : 9.7–10.1 \AA , b : 7.2–7.6 \AA , c : 12.2–12.5 \AA . Die Achsenverhältnisse sind praktisch konstant a : b : $c \approx 1.35:1:1.67$. Die Ähnlichkeit der Gitterdimensionen und Reflexintensitäten mit denen anderer im β -K₂SO₄-Typ kristallisierender Substanzen machen

wahrscheinlich, daß die oben angegebenen Verbindungen im Pseudo- β -K₂SO₄-Typ kristallisieren. Charakteristisch hierfür ist besonders das konstante Achsenverhältnis a/b .

[*] Doz. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Untersuchung von Gitterdefekten aus dem Diffusionsverhalten von Argon in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid

Von F. W. Felix und M. Müller (Vortr.) [*]

Für Argon in Kaliumchlorid wurde bisher eine einfache Zwischengitterdiffusion postuliert. Spätere Rechnungen von Norgett und Lidiard^[1] haben gezeigt, daß die gemessene Aktivierungsenergie von 0.4 bis 0.6 eV^[2,3] gegenüber der für Zwischengitterdiffusion errechneten von 0.14 bis 0.2 eV zu hoch ausfällt. Durch Annahme einer zusätzlichen Wechselwirkung mit Kationenleerstellen, durch die das Edelgas an der Diffusion über Zwischengitterplätze gehindert wird, ergibt sich eine befriedigende Erklärung für die Erhöhung der gemessenen Aktivierungsenergie. Für die Bindungsenergie des Argons an Leerstellen konnte $\Delta H = 1.28 \text{ eV}$ ermittelt werden. Auch die durch die Bestrahlung entstehenden Defekte zeigen eine Wechselwirkung mit dem Edelgas, indem sie es an der Diffusion hindern. Für die Bindungsenergie dieser Bestrahlungsdefekte an das Argon ergab sich $\Delta H = 1.9 \text{ eV}$ bei einer Neutronendosis von $\Phi t = 5.16 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $\Delta H = 1.44 \text{ eV}$ bei $\Phi t = 3.09 \cdot 10^{17}$.

[*] Dr. F. W. Felix und M. Müller
Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

- [1] M. J. Norgett u. A. B. Lidiard, Philos. Mag. 18, 1193 (1968).
[2] F. W. Felix, Proc. Brit. ceram. Soc. 15, 273 (1967).
[3] A. K. H. Richter u. K. E. Zimen, Z. Naturforsch. 20a, 666 (1965).

Die Kristallstruktur des Triazidocarbonium-hexachloroantimonats

Von Ulrich Müller [•]

Das Triazidocarbonium-hexachloroantimonat, $[C(N_3)_3]^+SbCl_6^-$, entsteht durch Reaktion von Antimonazid-tetrachlorid, $[SbCl_4N_3]_2$, mit CCl_4 ^[1]. Sein Schwingungsspektrum weist im festen und im gelösten Zustand jeweils drei Banden für die symmetrische und die antisymmetrische Azidvalenzschwingung auf, so daß dem $C(N_3)_3^+$ -Ion die zunächst wahrscheinlich erscheinende Punktsymmetrie C_{3h} nicht zukommt. Die Kristallstrukturbestimmung des $[C(N_3)_3]SbCl_6$ zeigt, daß für das $C(N_3)_3^+$ -Ion die Punktsymmetrie C_3 eine gute Näherung darstellt und daß die Abweichung von C_{3h} relativ klein ist.

Einkristallaufnahmen ergaben eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und den Gitterkonstanten $a = 9.27$, $b = 10.96$, $c = 15.30 \text{ \AA}$ und $\beta = 113.4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 6.8 % für die 1070 beobachteten Reflexe verfeinert. Die Struktur ist aus fast streng oktaedrischen $SbCl_6^-$ -Ionen (mittlerer $SbCl$ -Abstand 2.353 \AA) und propellerartigen $C(N_3)_3^+$ -Ionen derart aufgebaut, daß jedes Ion von acht nächsten Gegenionen umgeben ist, so daß sich eine Verwandtschaft zum CsCl-Typ erkennen läßt. Die Geometrie des $C(N_3)_3^+$ -Ions geht aus der Abbildung hervor, wobei die mit Vorzeichen versehenen Zahlen den Abstand des betreffenden Atoms von der Ebene durch das streng planare $C(\alpha-N)_3$ -Grundgerüst angeben (alle Abstände in \AA).