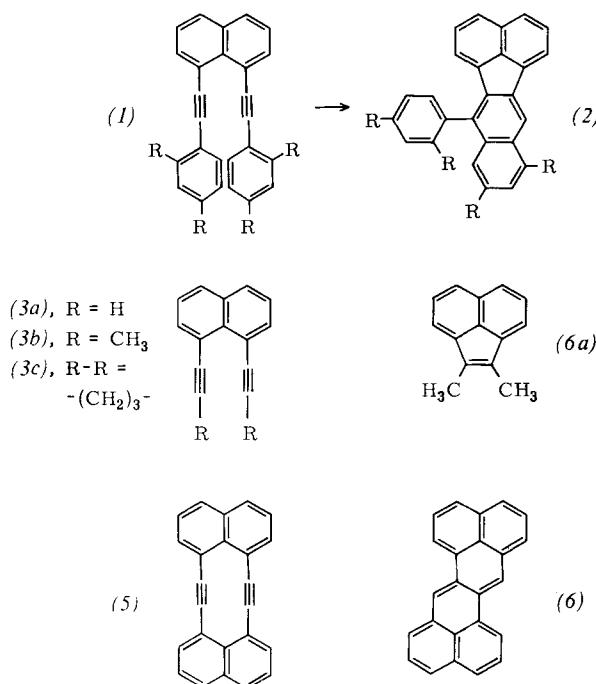


Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen parallelen Dreifachbindungen studierten H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen am Beispiel der 1,8-Bis(aryläthynyl)naphthaline (1), der 1,8-Bis(1-alkinyl)naphthaline (3) und des Tetrahydro-dinaphthocyclodencs (5). Aus den Spektren von (1) und (3a) läßt sich keine stärkere Wechselwirkung



der Dreifachbindungen entnehmen; die Reaktionen von (1) und (3a), so z.B. die Isomerisierung zu (2) bzw. die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator zu (4a), sind aber weitgehend durch diese Bindungen bestimmt. (3c) ist bedeutend reaktionsfähiger als (3b), weil bei (3c) die Dreifachbindungen einander nicht mehr ausweichen können. – Bei Versuchen zur Synthese von (2) durch Kup-

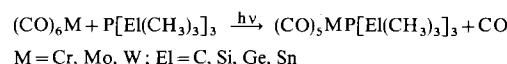
lung von 1-Äthynyl-8-jodnaphthalin als Kupferacetylid entstand stattdessen Dibenzonaphthacen (6). / Chem. Ber. 104, 1170, 1182, 1191 (1971) / -Kr.

[Rd 365]

Die Reaktion von Triallylchrom(III) und Tetraallyldichrom(II) mit 2-Butin untersuchten R. P. A. Sneeden und H. H. Zeiss. Tetraallylchrom(III) katalysiert bekanntlich die Polymerisation von Olefinen. Die Autoren setzten beide Chromverbindungen unter den gleichen Bedingungen mit 2-Butin um und erhielten jeweils die gleichen vier Produkte in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. (1,2-, 3,4-Tetramethyl-, Pentamethyl- sowie Hexamethylbenzol neben Spuren 1,2,3,5-Tetramethylbenzol.) Nur an der Bildung des Hexamethylbenzols sind keine Allylgruppen beteiligt, die den Chromverbindungen entstammen müssen. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nicht gesichert. / J. Organometal. Chem. 28, 259 (1971) / -Ee.

[Rd 368]

Organoelementphosphan-pentacarbonyl-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe synthetisierten H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeijer und U. Niederreuther durch UV-Bestrahlung von THF-Lösungen der Hexacarbonylmetall-Verbindungen in Gegenwart der substituierten Phosphane:



Nur die Komplexe mit M=Mo, El=Si und M=W, El=Si konnten dabei nicht in hochreiner Form isoliert werden. Die neuen Verbindungen sind gelb, gegen Luft und Wasser beständig und auch thermisch bemerkenswert stabil. Ihre IR-, UV-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren werden eingehend diskutiert. / Chem. Ber. 104, 993 (1971) / -Kr.

[Rd 364]

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unter der Direktion von Margot Becke-Goehring. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.^[1].

System Nr. 49: Niob. Teil A.

Geschichtliches. Vorkommen. Das Element. Hauptredakteur: Herbert Lehl. 1969. IV, XVI, 356 S. mit 76 Abb., Ln. DM 426.—.

Im einleitenden Kapitel des Teils A ist die spannende Geschichte der Entdeckung des Niobs und der Namengebung des Elements dargestellt. Letztere fand ihren Abschluß erst mit einer Entscheidung der IUPAC in

[1] Vgl. Angew. Chem. 83, 182 (1971).

Amsterdam im Jahre 1949. Einem kurzen Absatz über die physiologische Wirkung des Niobs (mit der wenig klaren Angabe, es sei anzunehmen, daß metallisches Niob ähnlich giftig wie Vanadin ist. Danach sind Versuche beschrieben, die eine Giftwirkung des Niobs nicht erkennen ließen) und seiner Verbindungen folgt ein Kapitel über die technische Aufbereitung der Rohstoffe. Besondere technische Schwierigkeiten bereitet die Trennung der Elemente Niob und Tantal.

Der Rest des Bandes beschreibt auf nahezu 330 Seiten die Herstellung sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elements, das durch Reduktion der Oxide, Halogenide und Oxidhalogenide oder durch elektrolytische Verfahren gewonnen wird. Allein der Umfang, den die Beschreibung einnimmt, läßt die zunehmende Bedeutung des Niobs als Werkstoff erkennen. Die Ver-

wendung von Niob als Metall in der Elektrotechnik und im Reaktorbau machte in den vergangenen 10 Jahren eine Steigerung der Produktionsziffern um mehr als 1000% notwendig. Daneben finden auch Niobverbindungen laufend neue Anwendungen. Niobhydrid, das eine höhere H-Dichte als Wasser hat, ist ein brauchbarer Neutronen-Moderator. Nioboxide dienen als elektrische Widerstände, Ferroelektrika, Piezoelektrika, Katalysatormaterialien, Flußmittel usw. Niobnitride, Niobboride und Niobcarbide finden Verwendung als elektrische Widerstandskörper. Niobcarbide werden auch als „Hartmetalle“ benutzt. Breiter Raum ist den 14 Niobiosotopen, ihrer Anreicherung und Abtrennung gewidmet.

Dank der metallurgischen Bedeutung des Niobs sind die kristallographischen, mechanischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Elements sehr eingehend untersucht worden. Im besonderen Maße gilt dies für die Supraleitfähigkeit (Supraleiter 2. Typs). Niob hat unter allen Elementen die höchste Sprungtemperatur. Sie liegt bei hochreinem Niob bei 9.49°K. Dem chemischen Verhalten des Elements sind 26 Seiten gewidmet. Auch hierin äußert sich nochmals die zunehmende Verwendung des Niobs als Werkstoff.

Die restlichen 40 Seiten des Bandes befassen sich mit dem Nachweis und der Bestimmung des Elements. Die nach 1950 erschienenen Arbeiten über den Nachweis sowie die speziellen Nachweis- und Bestimmungsmethoden und die nach 1955 erschienenen Arbeiten über die Bestimmung und die Trennung sind gegliedert und sehr übersichtlich zusammengestellt.

Die Literatur ist bis Ende 1965 vollständig, für den Zeitraum danach bis 1968 teilweise ausgewertet. Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß der Band sehr viele Informationen enthält, die schwer zugänglicher Literatur entnommen sind.

System Nr. 49: Niob. Teil B 1.

Verbindungen bis Niob und Wismut. Hauptredakteur: *Herbert Lehl*. 1970. VI, XXVI, 424 Seiten mit 121 Abb., Ln. DM 515.—.

Während Teil A mit der Behandlung des Elements insbesondere für den Physiker, Metallurgen und Ingenieur von Interesse ist, wendet sich Teil B, dessen 1. Lieferung vorliegt, hauptsächlich an den Chemiker, wenngleich auch unter den Verbindungen des Niobs Stoffe sind, die schon jetzt und wohl noch mehr in der Zukunft physikalisches und technisches Interesse beanspruchen werden (s. die Ausführungen zum Teil A). Hierzu werden zweifelsohne unter anderem die Verbindungen im System Niob-Stickstoff gehören, da in ihm Hochtemperatur-Phasen mit der ungefähren Zusammensetzung NbN auftreten, die supraleitend sind.

Der Gmelin-Systematik folgend, sind in der vorliegenden Lieferung jedoch zunächst die Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff abgehandelt. Das System Niob-Sauerstoff ist außerordentlich phasenreich. Nach der Behandlung der oben kurz erwähnten Niob-Stickstoff-Verbindungen folgt die Chemie der Niobfluoride, -chloride, -bromide und -jodide. Die Niob-Halogen-Systeme weisen einen außerordentlichen Reichtum an Verbindungen mit „gebrochener Stöchiometrie“ auf, der eine Folge der Neigung des Elements zur Bildung von Cluster-Ionen wie $[Nb_6Cl_{12}]^{n+}$ oder $[Nb_6Br_{12}]^{n+}$ mit direkten Niob-Niob-Bindungen ist. Diese Cluster-Ionen, deren Struktur erst in neuester Zeit aufgeklärt worden ist, sind in den Systemen Nb-Cl und Nb-Br zusammenhängend beschrie-

ben. Auch im System Niob-Jod findet man Baugruppen wie $[Nb_6J_8]$ oder $[Nb_2J_8]$ mit Nb-Nb-Bindungen.

Von den in der Literatur beschriebenen Niob(v)-oxid-chloriden $NbOCl_3$, NbO_2Cl , $Nb_4O_9Cl_2$ und Nb_3O_5Cl ist wahrscheinlich nur $NbOCl_3$ als Gleichgewichtsphase im System $NbCl_5$ — Nb_2O_5 existent. Im anschließend beschriebenen System Niob-Schwefel treten Subsulfide $Nb_{1+x}S$, Monosulfide $Nb_{1-x}S$, Sesquisulfide $Nb_{1+x}S_2$, Disulfide und Trisulfide auf. In den Niob(iv)-sulfidhalogeniden, z.B. der Verbindung NbS_2Cl_2 , sind ebenfalls Niobatome direkt miteinander verknüpft. Bei den Systemen Niob-Selen und Niob-Tellur fällt wieder der außerordentlich große Phasenreichtum auf.

Das im darauffolgenden Abschnitt behandelte System Niob-Bor ist durch zwei kongruent schmelzende Phasen NbB_2 und NbB , zwei inkongruent schmelzende Phasen Nb_3B_4 und Nb_3B_2 sowie zwei Eutektika charakterisiert. Die Niobboride sind neben ihrer technischen Bedeutung vom Gesichtspunkt der Gitterstruktur, der Elektronenstruktur und der chemischen Bindung her interessant. Ähnlich komplexe Bindungsverhältnisse findet man auch bei den Carbiden und Siliciden des Niobs. Das Kapitel Niob-Kohlenstoff beschränkt sich auf die Systeme $Nb-C$, $Nb-C-O$, $Nb-C-N$, $Nb-C-N-O$ und $Nb-C-B(-N)$, während Salze organischer Säuren, Carbonyle, Organoniob- und Koordinationsverbindungen in Lieferung B 3 behandelt werden.

Im Kapitel Niob-Silicium sind neben den Niobsiliciden Nb_4Si , Nb_3Si , Nb_5Si_3 und $NbSi_2$ die Systeme $Nb_2O_5-SiO_2$, $Nb-Si-N$, $Nb-Si-B$ und $Nb-Si-C$ abgehandelt. Einige für den Molekülchemiker interessante, wenn auch noch nicht ausreichend untersuchte Verbindungen finden sich im System Niob-Phosphor, in dem neben den Niobphosphaten eine Reihe von Verbindungen aus $NbCl_5$ und $PCl_5([PCl_4][NbCl_6])$ oder $OPCl_3$ sowie den Niobphosphornitridchloriden wie $NbNCl_2(PNCl_2)_{10}$ oder $NbOCl_2(PNCl_2)_{10}$ besprochen sind. Die Lieferung schließt mit Arbeiten aus den bislang nur wenig untersuchten Systemen Niob-Arsen, Niob-Antimon und Niob-Wismut.

Die Literatur ist in der Lieferung B 1 bis 1968 vollständig ausgewertet worden. Zitiert sind darüber hinaus aber auch eine Reihe wichtiger Arbeiten jüngerer Datums.

Ekkehard Fluck [NB 968]

Free Nitroxyl Radicals. Von *E.G. Rozantsev*, übersetzt von *B.J. Hazzard*. Plenum Press, New York-London 1970. 1. Aufl., XIV, 249 S., \$ 19.50.

Nitroxidradikale, die sich vorwiegend vom Typ des 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyls ableiten, gehören wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer ungewöhnlichen Stabilität, die auch viele chemische Umsetzungen ohne Zerstörung der Radikalnatur einschließt, und ihren sehr einfachen ESR-Spektren zu den interessantesten und bestuntersuchten Radikalen der organischen Chemie. Den wesentlichen Teil der Kenntnisse verdanken wir *E.G. Rozantsev* und seinen Mitarbeitern, Leiter einer eigenen Abteilung über stabile Radikale der Moskauer Akademie der Wissenschaften. Von ihm stammen nicht nur die wesentlichen Synthesen und Umwandlungen, die sich unter Erhaltung der Radikalnatur vollziehen, sondern auch viele physikalische und biochemische Untersuchungen, die sich mit der Anwendung dieser Radikale auf den verschiedensten Gebieten befassen. Ihre Bedeutung hat, etwa auch unter dem Begriff „spin-labeling“, in der Biochemie in der letzten Zeit ganz außergewöhnlich zugenommen.