

- [16] M. Pinkerton, L. K. Steinrauf u. P. Dawkins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **35**, 512 (1969).
- [17] H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4684 (1971).
- [18] E. G. Brame, noch unveröffentlicht.
- [19] R. G. Pearson, *Science* **151**, 172 (1966).
- [20] C. J. Pedersen, *Fed. Proc.* **27**, 1305 (1968).
- [21] D. Bright u. M. R. Truter, *Nature* **225**, 176 (1970); *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1544.
- [22] M. A. Bush u. M. R. Truter, *Chem. Commun.* **1970**, 1439; *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1440.
- [23] C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36**, 1690 (1971).
- [24] R. M. Izatt, J. H. Rytting, D. P. Nelson, B. L. Haymore u. J. J. Christensen, *Science* **164**, 443 (1969); *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1619 (1971).
- [25] H. K. Frensdorff, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 600 (1971).
- [26] K. H. Wong, K. Konizer u. J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 666 (1970).
- [27] S. G. A. McLaughlin, G. Szabo, G. Eisenman u. S. Ciani, *Biophys. Soc. Abstr.* **10**, 96a (1970); D. Vasquez: Symposium on Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes. Springer, Berlin, im Druck.
- [28] J. R. Dann, P. P. Chiesa u. J. W. Gates jr., *J. Org. Chem.* **26**, 1991 (1961).
- [29] L. Montillaro, M. Russo, L. Credali u. DeChecci, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 428.
- [30] C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.* **36**, 254 (1971).
- [31] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885, 2889 (1969).
- [32] H. Stetter u. J. Marx, *Liebigs Ann. Chem.* **607**, 59 (1957).
- [33] J. R. Lotz, B. P. Block u. W. C. Fernelius, *J. Phys. Chem.* **63**, 541 (1959).
- [34] H. E. Simmons u. C. H. Park, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2428 (1968).
- [35] J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970); *Chem. Commun.* **1971**, 440.
- [36] B. Metz, D. Moras u. R. Weiss, *Chem. Commun.* **1970**, 217.
- [37] C. H. Park u. H. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2431 (1968).
- [38] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4580 (1969).
- [39] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Chem. Eng. News* **48**, Nr. 9, S. 26 (1970).
- [40] G. Fraenkel u. E. Pechhold, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 153.
- [41] D. J. Cram, *Abstr. 21st Nat. Organic Chem. Symposium, Salt Lake City, Juni 1969*, S. 7.
- [42] J. Almy, D. C. Garwood u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4321 (1970).
- [43] S. W. Staley u. J. P. Erdman, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3832 (1970).
- [44] J. L. Dye, M. G. DeBacker u. V. A. Nicely, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5226 (1970).
- [45] G. Eisenman, S. Ciani u. G. Szabo, *J. Membrane Biol.* **1**, 294 (1969).

ZUSCHRIFTEN

Mößbauer-Messungen an Neptunium(VII)-Verbindungen^[**]

Von Klaus Fröhlich, Philipp Gütlich und Cornelius Keller^[*]

Erst seit wenigen Jahren sind einige Neptunium-Verbindungen bekannt, in denen aufgrund von Herstellungsweise und Zusammensetzung der Oxidationszustand +7 (nominelle Wertigkeit mit der Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^0 6d^0 7s^0$) vorliegen sollte^[1-6]. An Li_5NpO_6 (1), $[Co(en)_3]NpO_5 \cdot xH_2O$ (2), $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot xH_2O$ (3) und $Ca_3(NpO_5)_2 \cdot xH_2O$ (4), in denen diese Oxidationsstufe des Neptuniums vermutet, aber nicht eindeutig bewiesen worden war, versuchten wir durch Mößbauer-Effekt-Messungen die Frage nach der Oxidationszahl und darüber hinaus Probleme der Molekülstruktur zu klären^[8].

Die Verbindungen wurden als Absorber eingesetzt, als Quelle diente eine 5-proz. $^{241}Am/Th$ -Legierung (Quelle und Absorber bei 4.2°K).

Die Messungen ergaben in allen Fällen eine Isomerieverschiebung δ (s. Tab.), die negativer ist als die Isomerieverschiebung von NpF_6 . [Von den bisher mößbauer-spektroskopisch untersuchten Neptunium(VI)-Verbindungen hat NpF_6 den größten ionischen Bindungsanteil und daraus resultierend die negativste Isomerieverschiebung: Ihr

Wert $\delta = -58 \text{ mm s}^{-1}$ (bezogen auf NpO_2)^[9] wird als untere Grenze des δ -Bereichs für Np^{VI} -Verbindungen angenommen.] Da $\Delta\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle$ für ^{237}Np negativ ist^[10], folgt aus den δ -Werten, daß die Elektronendichte im Neptuniumkern der von uns untersuchten Verbindungen größer ist als bei NpF_6 . Die Valenzelektronen des verglichen mit Fluor mehr zu Kovalenz neigenden Sauerstoffs besetzen hauptsächlich Orbitale des Neptuniums, die auf s-Elektronen abschirmend wirken; dies führt im allgemeinen zu einer geringeren Elektronendichte im Np-Kern von Neptunium-Sauerstoff- gegenüber Neptunium-Fluor-Verbindungen. Die jedoch aus den gemessenen δ -Werten hervorgehende größere Elektronendichte läßt sich so nur mit der Oxidationszahl +7 des Neptuniums erklären. Das – gegenüber Neptunium(VI) – Fehlen des letzten 5f-Elektrons hat eine schwächere Abschirmung der s-Elektronen (im wesentlichen der 6s-Elektronen) zur Folge und bewirkt die beobachtete größere Elektronendichte im Np-Kern.

Das Auftreten der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (s. Tab.) im Falle von Li_5NpO_6 (1) widerlegt die früher vermutete^[5, 6] O_h -Symmetrie des NpO_5^{2-} -Ions. Es liegt nahe, daß es sich

Tabelle. Isomerieverschiebung (δ), Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) und Asymmetrieparameter (η) der Neptunium(VII)-Verbindungen (1)–(4). Quelle ($^{241}Am/Th$) und Absorber bei 4.2°K.

Absorber	δ [a] [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]	η
(1)	-68.7 ± 2.9	15.3 ± 0.5	0.33 ± 0.01
(2)	-61.1 ± 2.6	44.6 ± 1.0	0.23 ± 0.02
(3)	-60.2 ± 2.8	43.2 ± 1.0	0.40 ± 0.03
(4)	-60.7 ± 3.0	33.7 ± 1.0	0.38 ± 0.03

[a] Isomerieverschiebung relativ zu NpO_2 .

[*] Prof. Dr. P. Gütlich und Dr. K. Fröhlich
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4
Prof. Dr. C. Keller
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft unterstützt.

um ein gestauchtes Oktaeder handelt (Neptunylgruppe in z-Richtung). Der von Null verschiedene Wert des Asymmetrieparameters η (s. Tab.) deutet darauf hin, daß entweder das Np-Zentralatom sich nicht im Symmetriezentrum befindet (z. B. durch Vorliegen einer nicht-linearen Neptunylgruppe) oder daß die aus Sauerstoffatomen gebildete xy-Ebene rhombisch verzerrt ist.

Die ΔE_O -Werte für die Verbindungen (2), (3) und (4) sind zwei- bis dreimal größer als für (1). Dies wird damit erklärt, daß die Np—O-Abstände der wahrscheinlich in diesen Verbindungen ebenfalls vorhandenen Neptunylgruppe kleiner sind als in Li_2NpO_6 . Die gegenüber (1) positiveren δ -Werte sind hiermit in Einklang. Die von Null verschiedenen η -Werte lassen vermuten, daß das allen drei Verbindungen gemeinsame, gleichartig aufgebaute Anion nicht als NpO_3^{3-} sondern als $[\text{NpO}_4(\text{OH})_2]^{3-}$ vorliegt. Die darin neben der Neptunylgruppe (in z-Richtung) enthaltenen beiden jeweils *trans*-ständigen O-Atome und OH-Gruppen erklären zwanglos die beobachteten Werte der Quadrupolaufspaltung sowie des Asymmetrieparameters (die beiden Np—O-Abstände in der xy-Ebene sind kleiner als die Np—OH-Abstände). Eine solche tetragonal-bipyrimidale Konfiguration mit Stauchung in z-Richtung und rhombischer Verzerrung in der xy-Ebene ist die einfachste Struktur, die mit den Ergebnissen der Mößbauer-Messungen übereinstimmt.

Eingegangen am 20. August 1971 [Z 514]

- [1] N. N. Krot u. A. D. Gel'man, Dokl. Akad. Nauk SSSR 177, 124 (1967).
- [2] N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, T. V. Smirnova u. A. D. Gel'man, Radiokhimiya 10, 412 (1968).
- [3] V. I. Spitsyn, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva u. A. D. Gel'man, Dokl. Akad. Nauk SSSR 181, 128 (1968).
- [4] V. I. Spitsyn, A. D. Gel'man, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva, F. A. Zakharova, Y. A. Komkov, V. P. Shilov u. I. V. Smirnova, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2733 (1969).
- [5] C. Keller u. H. Seiffert, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 51 (1969).
- [6] S. K. Awasthi, L. Martinot, J. Fuger u. G. Duyckaerts, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 145 (1971).
- [7] en = Äthylendiamin.
- [8] Die Verbindungen (1)–(4) wurden von J. Gross u. H. Seiffert im Kernforschungszentrum Karlsruhe hergestellt; s. auch J. Gross, Dissertation, Universität Stuttgart 1970; Ber. KFK 1339 (1970).
- [9] G. M. Kalvius, persönliche Mitteilung.
- [10] B. D. Dunlap, G. M. Kalvius, S. L. Ruby, M. B. Brodsky u. D. Cohen, Phys. Rev. 171, 316 (1968).

Zwei verschieden fehlgeordnete Kristallstrukturen cyclischer Silicium-Stickstoff-Verbindungen^[**]

Von Dietrich Mootz, José Fayos und Annette Zinnius^[*]

Beim Zutropfen von Siliciumtetrachlorid zu Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid bei 200°C entsteht eine Verbindung

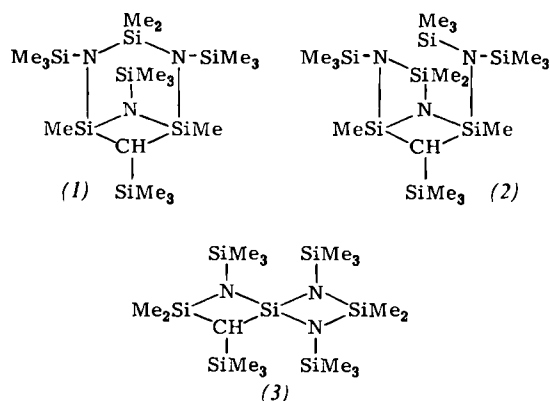
[*] Prof. Dr. D. Mootz
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
7 Stuttgart 1, Heilbronner Straße 69

Dr. J. Fayos
Instituto de Química Física Rocasolano
Madrid 6, Serrano 119 (Spanien)

Dr. A. Zinnius
Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

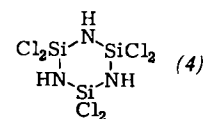
[**] Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Sie wurden im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Herrn Prof. Dr. U. Wannagat gebührt Dank für die Problemstellungen und die Überlassung von Kristallen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_7$, deren Struktur mit chemischen und spektroskopischen Methoden lange Zeit nicht eindeutig bestimmt werden konnte^[1]. Unsere Röntgen-Analyse, die zwischen den beiden gleich wahrscheinlich gemachten Formeln (1) und (2) entscheiden sollte, führte zum Ausschluß beider zugunsten eines Vierringspirans (3).



Die Substanz kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 19.552$, $b = 33.518$ und $c = 10.196$ Å; $d = 0.97$ g cm^{-3} . Hieraus errechnet sich der Elementarzelleninhalt zu $Z = 8$ (7.93) Molekülen $\text{C}_{17}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{Si}_7$. Dieser erfordert in Verbindung mit der beobachteten Raumgruppe $Fddd - D_{2h}^{24}$ als Mindestsymmetrie des Moleküls im Kristall die Punktgruppe $222 - D_2$, die durch (1) und (2) prinzipiell nicht realisiert, durch (3) aber stark angenähert wird. Die weitere Strukturanalyse mußte daher von einer vierfachen Überlagerung der Struktur (3) ausgehen, die zur statistischen Gleichwertigkeit der drei N-Atome mit der CH-Gruppe des Spirosystems führt. Natürlich ergibt sich bei dieser Überlagerung wegen der unterschiedlichen Stereochemie von N und CH keine *exakte* Koinzidenz dieser und auch aller anderen, insbesondere der äußeren Atome. Hierdurch und durch eine weitere Unordnung in der Orientierung der Trimethylsilylgruppe ist die Genauigkeit der Analyse beschränkt.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer mit Lochstreifensteuerung (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) im $\theta:2\theta$ -Betrieb mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\theta_{\max} = 50^\circ$) gemessen. Die Strukturbestimmung folgte üblichen Methoden. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern erreichte R-Faktoren von 0.071 und 0.088 für 591 beobachtete Reflexe allein bzw. bei Einschluß weiterer 236 „nicht beobachteter“ Daten. Die so erhaltenen Bindungslängen im und am Spirosystem von $\text{Si}-\text{N}(\text{C}) = 1.74$ Å (dreimal unabhängig) und $\text{Si}-\text{C} = 1.82$ Å sowie die Bindungswinkel $\text{N}(\text{C})-\text{Si}-\text{N}(\text{C}) = 88^\circ$ (zweimal unabhängig im Vierring) und $\text{Si}-\text{N}(\text{C})-\text{Si} = 92^\circ$ im Ring bzw. 130 und 138° am Ring und $\text{C}-\text{Si}-\text{C} = 104^\circ$ am Ring stützen dieses Struktur- und Fehlerrungsmodell (Standardabweichungen ca. 0.01 Å und 1°).



Hexachlorocyclotrisilazan (4) läßt sich durch kontrollierte Ammonolyse von Siliciumtetrachlorid erhalten^[2]. Es wurde IR-spektroskopisch als ebener sechsgliedriger Ring mit der Punktgruppe $\bar{6}m2 - D_{3h}$ erkannt^[3]. Unsere Kristallstrukturanalyse, die weitere Information über den Aufbau dieser rein anorganischen Si—N-Verbindung erbringen