

Reaktionen und Verbindungen mit molekularem Stickstoff

Von Wilhelm Preetz^[*]

Der früher für weitgehend inert gehaltene molekulare Stickstoff ist in den letzten Jahren verschiedenen chemischen Reaktionen unter milden Bedingungen zugänglich geworden. Die Suche nach Modellen zu seiner Bindung ist wegen der großen Bedeutung der Stickstoffassimilation in der Natur von besonderem Interesse. Da offenbar bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung Übergangsmetall-Ionen eine Schlüsselrolle spielen, werden vor allem zwei Möglichkeiten diskutiert:

1. Komplexe mit Elementen der höheren Nebengruppen des Typs $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$, den Allen und Senoff^[1] entdeckten;

2. Stickstoffbindung durch Ziegler-Katalysatoren, z. B. Cp_2TiCl_2 ($\text{Cp} = \pi$ -Cyclopentadienyl), und Reduktion zu Ammoniak in Gegenwart von Organomagnesiumverbindungen, worüber zuerst Volpin und Shur^[2] berichteten.

Der Vergleich der Elektronenstruktur des N_2 -Moleküls mit denen der isoelektronischen Liganden CO , CN^- , C_2H_2 und NO^+ zeigt nur graduelle Unterschiede. Das N_2 -Molekül ist allerdings aufgrund seiner stabilen Dreifachbindung, der geringen Polarisierbarkeit sowie des schwachen Donorvermögens am wenigsten zur Bindung prädestiniert. Als beste Partner erweisen sich Metall-Ionen, die ein aufgefülltes t_{2g} -Niveau besitzen (d^6 -Systeme) und die diese Elektronen nicht zu fest halten. Bevorzugt sind daher die Übergangsmetalle der höheren Gruppen in niedrigen Wertigkeitsstufen, die unter Elektronenabgabe an den unbesetzten π^* -Zustand des N_2 -Moleküls zur Rückbindung befähigt sind. Ein Stabilitätsmaximum scheint bei Os^0 zu liegen.

In den bisher isolierten und durch Strukturuntersuchung charakterisierten Komplexen ist der Stickstoff in Richtung seiner Molekülachse an das Metall-Ion gebunden ($\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{N} : ; \text{ „end on“}$). Bei der enzymatischen Stickstoff-Fixierung muß jedoch auch die Bindung über das π -System

senkrecht zur Molekülachse ($\text{M} \leftarrow \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} ; \text{ „edge on“}$) in Be-

tracht gezogen werden, weil z. B. C_2H_2 die N_2 -Aufnahme inhibiert. Alle einkernigen Stickstoffkomplexe (nicht die ebenfalls existenzfähigen symmetrischen Zweikernkomplexe^[3] des Typs $\text{M}-\text{N} \equiv \text{N}-\text{M}$) weisen im Bereich von 2050–2150 cm^{-1} eine intensive scharfe IR-Bande auf, die ein diagnostisches Merkmal „end on“-gebundener N_2 -Moleküle ist. Gegenüber der aus Raman-Untersuchungen bekannten Valenzschwingung im freien N_2 bei 2331 cm^{-1} beobachtet man eine Verschiebung um 200–250 cm^{-1} ins längerwellige Gebiet. Sie entspricht der Bindungslockerung zwischen den N-Atomen. Zugleich nimmt der NN-Abstand, der im freien Molekül 1.098 Å beträgt, um ca. 0.02 Å zu. Das Ausmaß der Bindungslockerung hängt – wie IR-Untersuchungen zeigen – empfindlich von den nächsten und näheren Nachbaratomen ab.

Alle Stickstoffkomplexe sind reaktionsfähig und eignen sich so für gezielte Substitutionen. Durch präparative Fein-

arbeit muß herausgefunden werden, an welche Metall-Ionen gebunden und besonders in welcher spezifischen Ligandenumgebung sich der molekulare Stickstoff „wohl-fühlt“. Hier eröffnet sich für die Koordinationschemie ein weites Feld.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 28. Oktober 1971] [VB 332]

[1] A. D. Allen u. C. V. Senoff, Chem. Commun. 1965, 621.

[2] M. E. Volpin u. V. B. Shur, Nature 209, 1236 (1966).

[3] C. M. Elson, J. Gulens u. J. A. Page, Can. J. Chem. 49, 207 (1971).

Mineralogie und Chemie

Vom 6.–9. September 1971 fand in Kiel die 49. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) statt. Es wurden 8 Haupt- und 77 Kurzvorträge gehalten.

Die Kristallchemie bildete einen Schwerpunkt. Es wurden Probleme der Struktur und Bildung der Silicate behandelt. F. Liebau (Kiel) berichtete über weitere Fortschritte bei der Aufstellung einer umfassenden Systematik der Silicate, insbesondere für die höher kondensierten Strukturen: Sie werden nach Kettentypen und Verknüpfungsgrad eingeteilt, weil es sich herausgestellt hat, daß hierbei kristallchemische Aspekte besondere Berücksichtigung finden können.

G. Gottardi (Modena) gab einen Überblick über die Kristallchemie der Zeolithe einschließlich ihrer synthetischen Vertreter.

Mit einem Hauptvortrag von F. Laves (Zürich), des diesjährigen Preisträgers (A. G. Werner-Medaille) der DMG und einer Reihe von Kurzreferaten von H. U. Bambauer, H. Kroll, G. Voll, H. Penttinghaus, H.-E. Nager sowie H. H. Steuhl (alle Münster) wurde das Thema Feldspäte breit erfaßt. Diese wichtige Gruppe von Silicaten enthält ein dreidimensional verknüpftes SiO_4 -Tetraedernetz, in dem $1/3$ bis $1/2$ der Si-Positionen durch Al ersetzt sind; auch Ga^{3+} , Fe^{3+} und Ge^{4+} können anstelle von Si^{4+} eingebaut werden. Der Ladungsausgleich erfolgt so durch ein- und zweiwertige Kationen. Die mehr oder weniger statistische Verteilung von Al und Si auf bestimmten Tetraederpositionen hat Verschiebungen der Strukturparameter auch der ein- und zweiwertigen Kationen zur Folge und bewirkt Änderungen in der Symmetrie. Aus dem Ordnungsgrad der Strukturen lassen sich Rückschlüsse auf die thermische Vorgeschichte ziehen. Die äußerst genauen und detaillierten Untersuchungen an Feldspäten können als Modellstudien für andere Verbindungsklassen sicherlich sehr wertvoll sein.

E. Hornbogen (Bochum) zeigte in seinem Hauptvortrag über Phasenneubildungen an Gitterbaufehlern, daß die theoretisch weit fortgeschrittenen Erkenntnisse über die inneren Spannungsfelder in Metallen bei Anwendung auf komplexe oxidische Strukturen neue Impulse auszulösen vermögen. Auf Analogien zu Metallgefügen bei der Kristallisation und Rekristallisation von Gesteinen wies G. Voll (Münster) hin.

Einblick in interessante Neuentwicklungen und den derzeitigen Stand der technischen Fertigung von Glaskeramiken gaben J. Petzold und K. Schilling (Mainz). Überhaupt

[*] Prof. Dr. W. Preetz
Institut für anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

nahm die technische Mineralogie auf der Kieler Tagung im Vergleich zu Tagungen der Vorjahre mehr Raum ein. *H. G. Kurczyk* und *W. Münchberg* (Hagen) berichteten über die vielversprechende Verwendbarkeit von *synthetischem Wollastonit in der Keramik*. *R. Beising* (Karlsruhe) sowie *R. Singh Dev*, *H. Kautz* und *H. Kirsch* (Essen) erörterten Probleme der Verbrennung schwefelhaltiger Braunkohlen, auch mit anorganischen Komponenten, in konventionellen Kraftwerken. Es wurden Wege aufgezeigt, wie man SO_2 und SO_3 in Rauchgasen chemisch binden und so abscheiden kann.

Fragen der *Analytik* diskutierte *R. Kranz* (Jülich) in Zusammenhang mit Meßmethoden radioaktiver Gleichgewichte. *H. Köster* (München) berichtete über Kationentrennung an citratbeladenem Anionenaustauscher Dowex I. *M. Pavicic* und *A. el Goresy* (Heidelberg) benutzten die Elektronenmikrosonde zur Bestimmung der Wertigkeit von Fe und Ti im System Fe—Ti—O. *M. Gramse* (Göttingen) untersuchte mit der gleichen Methode den Chemis-

mus basaltischer Gläser. *A. Schneider* und *B. Schulz-Dobrick* (Göttingen) berichteten über die automatische Röntgenfluoreszenzanalyse mit dem ARL 72000 Simultan-Röntgenquantometer.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Frühstadien der Oberflächenveränderung von Silicaten unter dem Einfluß von überkritischen wäßrigen Lösungen wurden von *K. F. Riedl* und *K. Jasmund* (Köln) gezeigt.

K. M. Sylla (Köln) referierte über die Synthese von Eisenchrysotil in asbest-ähnlicher, fasriger Röllchenausbildung.

Auf die Berufsaussichten von Mineralogen in der chemischen Industrie ging *W. Noll* (Leverkusen) in einem Plenarvortrag ein. Er wies auf die vielfältigen Möglichkeiten hin und betonte, daß sie – insbesondere für den Bereich der Festkörperchemie – seitens der Industrie bisher nur in geringem Maße genutzt worden seien.

Friedemann Freund [VB 333]

RUNDSCHAU

Die Anwendung magnetischer Resonanzmethoden auf das Studium der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallverbindungen behandeln *D. R. Eaton* und *K. Zaw*. Elektronenspinresonanz (ESR) und kernmagnetische Resonanz (NMR) liefern komplementäre Erkenntnisse, da man mit ESR durch die Liganden bedingte Änderungen von Energiezuständen der Zentralionen mißt, mit NMR durch das Zentralion bedingte Änderungen von Übergängen in den Liganden. Die Theorie der beiden Meßmethoden und Ergebnisse an ausgewählten Übergangsmetallverbindungen werden besprochen. [Magnetic Resonance Methods in the Study of the Electronic Structures of Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 7, 197–227 (1971); 189 Zitate].

[Rd 478 –H]

Die Polymerisation von Vinyl- und ähnlichen Verbindungen in Gegenwart von Schwefelverbindungen behandelt *P. Ghosh* in einer Übersicht. So eignen sich z. B. Peroxyverbindungen, Diazothioäther, Sulfonylazide, organische Sulfoxyverbindungen, Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, Salze reduzierender Sulfoxyverbindungen und Thioharnstoff als Polymerisationsinitiatoren. Als Initiatoren und/oder Modifier der Polymerisation werden u. a. Schwefel, organische Sulfide und H_2S verwendet. Dimethylsulfoxid dient zugleich als Polymerisationssolvens und -initiator. Außerdem geht der Autor auf die Copolymerisation von Schwefelchloriden mit Diolefinen und auf neue Polymere mit Sulfoxygruppen ein. [Participation of Sulfur Compounds in Vinyl and Related Polymerization. *Macromol. Rev.* 5, 195–227 (1971); 131 Zitate].

[Rd 469 –M]

Die Koordinationschemie von Scandium wird von *G. A. Melson* und *R. W. Stolz* zusammenfassend dargestellt. Die bekannten Koordinationsverbindungen werden, in Gruppen nach den Donoratomen Sauerstoff, Stickstoff und Halogen geordnet, ausführlich besprochen. Im wesentlichen strebt Scandium die Koordinationszahl sechs an, also die Stereochemie eines eventuell verzerrten Oktaeders. Das Auftreten anderer Koordinationszahlen wird jedoch nicht ausgeschlossen. Über Strukturen und Bindungsverhältnisse ist im Einzelnen noch wenig bekannt. [The Coordination Chemistry of Scandium. *Coord. Chem. Rev.* 7, 133–160 (1971); 225 Zitate].

[Rd 476 –H]

Über die Anwendung von Polyphosphorsäure zur Synthese polymerer aromatischer Heterocyclen durch Cyclopolykondensationsreaktionen berichten zusammenfassend *N. Yoda* und *M. Kurihara*. Nach dieser Methode aus aromatischen Diaminodicarbonsäuren und Carbonylverbindungen herstellbare neue Typen von Polyheterocyclen werden eingehend besprochen, ebenso der Mechanismus makromolekularer Synthesen in Polyphosphorsäure-Lösung. Beispiele für die polymeren aromatischen Heterocyclen sind Polybenzoxazinone, Polychinazolidione, Poly-4-phenyl-1,2,4-triazole, Polybenzimidazole und Polybenzothiazole. Durch doppelte Cyclisierung können z. B. Polyimidazopyrrolone, Polybenzimidazobenzophenanthroline, Polyisoindolochinazolidione und Spiropolyimide erhalten werden. [New Polymers of Aromatic Heterocycles by Polyphosphoric Acid Solution Methods. *Macromol. Rev.* 5, 109–193 (1971); 111 Zitate].

[Rd 468 –M]