

oder 95proz. Methanol bildeten sich rasch die 1:1-Komplexe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung der Resonanzen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylengruppen zu kleinerem Feld, wogegen die Signale der Methylgruppen eine geringfügige diamagnetische Verschiebung erfahren. Die Signale spalten jedoch nicht auf, das heißt die Symmetrie der Liganden bleibt im komplexierten Zustand erhalten. In wäßriger Lösung bindet (13) auch Acetat-Ionen, und (14) bindet das Anion  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Der Vergleich der Stabilitätskonstanten der Halogenidkomplexe (Tabelle 1) zeigt, daß die Bromid- und Iodidkomplexe erheblich beständiger sind als die Chloridkomplexe. Da beim Eintritt des Anions in die Molekülhöhle die Solvathülle abgestreift werden muß, sollte das stärker solvatisierte Anion die labileren Komplexe bilden. Die beobachtete Stabilitätsabstufung entspricht also den Erwartungen. Der gleiche Effekt ist sicher auch teilweise verantwortlich für die höhere Beständigkeit der Komplexe im schwächer solvatisierenden Lösungsmittel (95proz. Methanol). Die geringe Selektivität der Komplexbildung von Bromid und Iodid mit (13) und (14) läßt andererseits vermuten, daß auch Konformationsänderungen der Liganden Einfluß auf die Stabilität ausüben. Offenbar sind (13) und (14) keine völlig starren Käfige, und auch elektrostatische Anziehung ist anscheinend nicht die einzige Triebkraft für die Komplexbildung, denn sonst müßten die Halogenidkomplexe von (14) schwächer als die von (13) sein. Vermutlich ist besonders (14) recht flexibel, so daß sich seine Gleichgewichtskonformation beim Übergang in ein weniger polares Lösungsmittel als Wasser drastisch ändert. Die Bromid- und Iodidkomplexe von (13) und (14) sind die bislang stabilsten Einschlußverbindungen der beiden Anionen in wäßriger Lösung.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 797]

#### CAS-Registry-Nummern:

(1): 14273-90-6 / (2): 63702-61-4 / (3): 63730-77-8 / (4): 63702-62-5 /  
 (5): 63702-63-6 / (6): 63702-64-7 / (7): 63702-65-8 / (8): 63730-74-5 /  
 (9): 63702-66-9 / (10): 63702-67-0 / (11): 63702-68-1 /  
 (12)-Chlorid: 63702-69-2 / (12)-Bromid: 63702-70-5 /  
 (13)-Chlorid: 63702-71-6 / (13)-Bromid: 63702-72-7 /  
 (13)-Iodid: 63702-73-8 / (14)-Chlorid: 63702-74-9 /  
 (14)-Bromid: 63730-76-7 / (14)-Iodid: 63702-75-0 /  
 Tosylamid: 70-55-3 / Oxalylchlorid: 79-37-8 /  
 Hexamethyleniamin: 124-09-4.

- [1] J. M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16, 1 (1973); D. J. Cram et al., J. Am. Chem. Soc. 99, 2564 (1977).
- [2] R. C. Hayward, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 15 (1977).
- [3] E. Graf, J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 98, 6403 (1976), und dort zitierte Literatur.
- [4] E. Graf, J. M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 97, 5022 (1975).

#### Isodiazomethan-Komplexe<sup>\*\*</sup>

Von Wolf Peter Fehlhammer, Peter Buračas und Klaus Bartel<sup>†</sup>

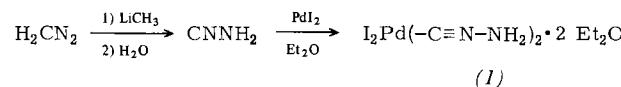
1934 berichteten Müller und Kreutzmann erstmals über ein „isomeres Diazomethan“<sup>[1a]</sup>. Seine Isocyanid-Natur blieb lange unerkannt. Erst 1968 konnten Müller et al. die Charakterisierung dieser nicht in Substanz faßbaren Spezies mitteilen<sup>[1b]</sup>.

Uns ist es jetzt gelungen, diese Stammverbindung der Bredeckschen *N*-Isocyandialkylamine<sup>[2a]</sup> – die auch als Amid der unbekannten Isoknallsäure  $\text{CNOH}^{[2b]}$  aufgefaßt werden kann – in Metallkomplexen zu stabilisieren.

[\*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. P. Buračas, Dr. K. Bartel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, J. Organomet. Chem. 87, C 34 (1975).

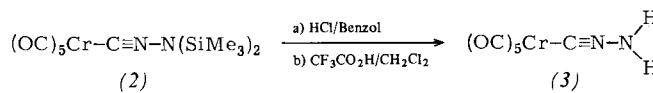
1. Festes  $\text{PdI}_2$  wird unter Kühlung ( $-10^\circ\text{C}$ ) in einer etherischen Isodiazomethan-Lösung<sup>[3]</sup> suspendiert. Nach Filtration und Einengen der Lösung kristallisiert Diiodobis(isodiazomethan)palladium(II) als 1:2-Diethyletheraddukt (1) in Form orangefarbener Blättchen aus.



Das Vorliegen eines Isocyanidkomplexes mit Metall-Carbon-Bindung wird durch eine wenig intensive IR-Absorption bei  $2240\text{ cm}^{-1}$  angezeigt, die wir der  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingung des koordinierten Isodiazomethans zuordnen. Ein Frequenzanstieg bei Koordination von  $\Delta\nu_{\text{NC}} \approx +100\text{ cm}^{-1}$ , wie er sich aus dem Vergleich mit freiem Isodiazomethan ( $\nu_{\text{NC}} = 2140\text{ cm}^{-1}$ ) ergibt, bewegt sich in der für Isocyanidkomplexe des Typs  $\text{Hal}_2\text{M}(\text{CNR})_2$ <sup>[4a]</sup> und  $\text{Hal}_2\text{M}(\text{CNNR})_2$ <sup>[4b]</sup> ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ) üblichen Größenordnung.

Die Solvensmoleküle in (1) tragen offensichtlich zur Stabilisierung der Verbindung bei. Entfernt man sie am Hochvakuum, zerfallen die Kristalle von (1) zu einem dunkelbraunen Pulver, das im IR-Spektrum nur noch unaufgelöste Signalgebirge im Bereich der  $\nu_{\text{NH}}$ - und  $\nu_{\text{NC}}$ -Schwingungen aufweist und vermutlich Cyano- neben Amminliganden enthält<sup>[5]</sup>. Substanzen mit analogen IR-Spektren isolierten Müller et al. beim Versuch, Isodiazomethan in  $\text{Co}^{\text{II}}$ - sowie  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe einzubauen<sup>[6]</sup>.

2. Der Isodiazomethanligand in Pentacarbonyl(isodiazomethan)chrom(0) (3) wird am schützenden Metall erzeugt. Durch Protolyse der Si—N-Bindungen in (2)<sup>[7]</sup> und anschließende Sublimation ( $50^\circ\text{C}$ , Hochvakuum) läßt sich (3) in hervorragenden Ausbeuten [b] > 90 %] analysenrein gewinnen.



In Form dieser stabilen Komplexverbindung ist Isodiazomethan bequem handhabbar, was der weiteren Erforschung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften zugute kommen sollte.

Im Massenspektrum von (3) erscheint das Signal des Molekülions mit mittlerer Intensität (Basislinie für  $[\text{CrCNNH}_2]^+$ ). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , TMS ext.) zeigt erwartungsgemäß nur ein breites Singulett bei  $\delta = 5.17$ . Zu Vergleichszwecken wurde auch die zu (3) isomere Verbindung  $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$  (4) dargestellt, die sich im Gegensatz zu (3) [ $Z_p = 91^\circ\text{C}$ ] als ausgesprochen thermolabil [ $Z_p < 40^\circ\text{C}$ ] erwies. Die Stabilitäten der Komplexe verhalten sich also umgekehrt wie die der freien Liganden.

Eingegangen am 20. Juli 1977 [Z 798]

#### CAS-Registry-Nummern:

$\text{I}_2\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{N}-\text{NH}_2)_2$ : 63714-47-6 / (2): 63714-46-5 / (3): 63714-45-4 /  
 (4): 63714-44-3 /  $\text{H}_2\text{CN}_2$ : 334-88-3 /  $\text{PdI}_2$ : 7790-38-7.

- [1] a) E. Müller, W. Kreutzmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 512, 264 (1934); b) E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, ibid. 713, 87 (1968).
- [2] a) H. Bredereck, B. Föhlisch, K. Walz, Justus Liebigs Ann. Chem. 686, 92 (1965); b) Knallsäure besitzt die Struktur eines Formonitriloxids  $\text{H}-\text{CNO}$ : W. Beck, K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 722 (1966); W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, R. S. Tobias, Chem. Ber. 104, 533 (1971).
- [3] E. Müller, D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 (1954).
- [4] a) Vgl. z. B. B. Crociani, T. Boschi, U. Belluco, Inorg. Chem. 9, 2021 (1970); b) W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.
- [5] Dieser Zersetzung liegt eine Spaltung der N—N-Bindung des koordinierten Liganden zugrunde, wie sie generell bei *N*-Isocyandialkylamin-Komplexen beobachtet wird: W. P. Fehlhammer, unveröffentlicht.

- [6] E. Müller, R. Beutler, B. Zeeh, Justus Liebigs Ann. Chem. 719, 72 (1968).  
 [7] (2) ist aus  $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  und Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid darstellbar [N. Wiberg, G. Hübner, Z. Naturforsch. B 31, 1317 (1976)]. Wir danken Prof. Wiberg und Dr. Hübner für das Isocyanid.

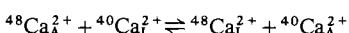
## Abhängigkeit des Calcium-Isotopieeffekts von der Elektrolytkonzentration bei der Ionenaustausch-Chromatographie<sup>\*\*</sup>

Von Klaus G. Heumann, Ferdinand Gindner und Helmut Klöppel<sup>[\*]</sup>

Angereicherte stabile Calciumisotope sind vor allem für Markierungsversuche in der medizinischen Forschung von aktuellem Interesse<sup>[1]</sup>. Mit dem Ziel einer chemischen Voranreicherung von Calciumisotopen und die Ursachen von Isotopieeffekten aufzuklären, haben wir die Abhängigkeit des Calciumisotopieeffekts von mehreren Parametern beim Ionenaustausch in anorganischen Elektrolytsystemen untersucht. Unsere früheren Befunde ließen vermuten, daß das Verhalten von Isotopen in Elektrolytsystemen mit dem einer homologen Elementreihe – wie z. B. den Erdalkalimetallen – vergleichbar ist<sup>[2]</sup>.

Alle Versuche wurden in einer mit stark saurem Sulfonsäureharzaustauscher Dowex 50W-X12 ( $\text{H}^+$ -Form, 200–400 mesh, Bio-Rad) gefüllten Säule bei 20°C durchgeführt. Es wurden jeweils 60 mg Calcium natürlicher Isotopenzusammensetzung in Form von  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  aufgegeben und mit HCl bzw.  $\text{HClO}_4$  verschiedener Konzentration (HCl: 3, 6, 9 M;  $\text{HClO}_4$ : 3, 5, 6 M) eluiert (ca. 15 ml/h). Im fraktionsweise aufgefangenen Eluat wurde der Calciumgehalt atomabsorptionspektrometrisch und die Isotopenverhältnisse  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  sowie  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  durch Thermionen-Massenspektrometrie bestimmt.

Die Gleichgewichtskonstante  $K_c = 1 + \epsilon$  ( $\epsilon$  Isotopieeffekt einer Gleichgewichtsstufe) z. B. für die Isotopenaustauschreaktion (A: Austauscherphase, L: Lösung)



kann aus der Elutionskurve und der Abhängigkeit des gemessenen Isotopenverhältnisses von der eluierten Calciummenge nach einem üblichen Verfahren<sup>[3]</sup> ermittelt werden.

Abbildung 1 zeigt, daß eine starke Abhängigkeit des Isotopieeffekts  $\epsilon$  für das  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ - und für das  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Verhältnis sowohl von der Konzentration als auch vom Anion des Elutionsmittels besteht. Mit steigender Konzentration nimmt  $\epsilon$  ab, wobei sehr hohe Elektrolytkonzentrationen sogar eine Inversion des Isotopieeffekts bewirken. Der Inversionspunkt liegt bei Verwendung von  $\text{HClO}_4$  bei einer Konzentration von etwas über 5 M, für HCl bei 7 M. Die Abhängigkeit des  $\epsilon$ -Werts von der Konzentration des Elutionsmittels ist für das  $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Isotopenpaar jeweils größer als diejenige für das  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Paar. Es fällt auf, daß  $\epsilon(^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  ungefähr um den Faktor  $\sqrt{2}$  (entsprechend der Wurzel aus dem Quotienten der Massendifferenzen) höher als  $\epsilon(^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  ist. Somit haben wir auch beim Calcium eine Abnahme des  $\epsilon$ -Werts mit steigender Elutionsmittelkonzentration gefunden, wie schon früher in einem analogen anionischen System mit dem  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ -Isotopenpaar<sup>[2b]</sup>. Allerdings wurde beim Calcium erstmalig eine Inversion des Isotopieeffekts im gleichen System

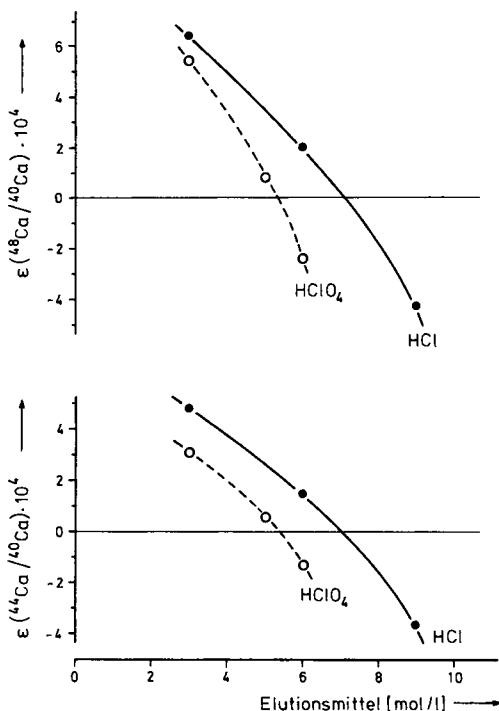


Abb. 1. Abhängigkeit des Calcium-Isotopieeffekts  $\epsilon$  von Konzentration und Anion des Elutionsmittels.

erreicht. Die Ergebnisse der Calciumisotopenuntersuchung können mit solchen der Alkali- sowie Erdalkalimetallreihe verglichen werden, die bei ähnlichen Austauschreaktionen erhalten wurden. Während bei Verwendung mäßig konzentrierter Elektrolytlösungen im zuletztgenannten Fall die Elemente mit steigendem Paulingschen Ionenradius – und damit fallendem Radius des hydratisierten Ions – selektiver an einem Sulfonsäureharzaustauscher gebunden werden<sup>[4]</sup>, beobachtet man mit stark konzentrierten Elektrolytlösungen eine Inversion des Selektivitätsverhaltens<sup>[5]</sup>. Die Resultate unserer Experimente sind vor allem mit denen von Whitney und Diamond<sup>[5b]</sup> vergleichbar, die an einem Sulfonsäureharzaustauscher eine Inversion der  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ -Selektivität mit HCl bei einer Konzentration von ca. 7 M, mit  $\text{HClO}_4$  dagegen bereits bei einer 2 M Lösung fanden. Diese Selektivitätsinversion kann durch die bei hohen Elektrolytkonzentrationen immer stärker werdende Dehydratation der Ionen und die damit verbundene Änderung der effektiven Ionenradien erklärt werden. Der im HCl-System bei höherer Elektrolytkonzentration auftretende Inversionspunkt der  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ -Selektivität ist mit der stärkeren Anion-Kation-Wechselwirkung des dehydratisierten  $\text{Na}^+$  mit dem  $\text{ClO}_4^-$ -Ion gegenüber dem  $\text{ClO}_4^-$ -Ion zu deuten.

Die analogen Effekte in der Isotopenreihe des Calciums und der Elementreihe der Alkalimetalle zeigen, daß sich – zumindest bei „harten“ Ionen – die Isotope in Elektrolytsystemen wie homologe Elemente verhalten. Daher muß angenommen werden, daß die Isotope unterschiedliche effektive Ionenradien besitzen.

Unsere Experimente zeigen, daß es durch Variation von Konzentration und Art des Elutionsmittels innerhalb gewisser Grenzen grundsätzlich möglich ist, sowohl Größe als auch Richtung eines Isotopieeffekts zu bestimmen. Dies ist für die chemische Voranreicherung stabiler Isotope von beträchtlicher Bedeutung. Außerdem sollten bisher beschriebene Isotopieeffekte, die bezüglich Anreicherungsrichtung und -größe nicht immer zweifelsfrei interpretiert werden konnten, nun besser zu verstehen sein.

Eingegangen am 22. Juli 1977 [Z 799]

[\*] Prof. Dr. K. G. Heumann, F. Gindner, Dipl.-Ing. H. Klöppel  
 Institut für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.