

-sulfiden den Akzeptoreffekt des Phosphors, während sich der Phosphinphosphor im Aldehyd wie ein Substituent ohne M-Effekt (NMR-spektroskopisch: Lage des Signals des Formylprotons), im Nitril [IR-spektroskopisch: Lage und Intensität von $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$] und in der Nitroverbindung [IR-spektroskopisch: Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$] wie ein (+M)-Substituent mit Donatoreigenschaften von der Größe einer Methylgruppe verhält. Demgegenüber ist die $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe stets ein starker Elektronendonator, und der Phosphoniumphosphor ist selbst gegenüber einem p-Nitrophenylrest noch ein ziemlich starker Akzeptor.

Damit sind sowohl Donatoreigenschaften des Phosphinphosphors als auch die früher postulierte Umkehrung des M-Effekts beim Phosphinphosphor experimentell belegt worden. Faßt man den gemessenen Effekt als Differenz eines 3d-Akzeptor- und eines 3p-Donatoreffekts auf, so ergibt sich aus dem Unterschied zwischen den Phosphinen und den Oxyden und Sulfiden (mit reiner 3d-Orbital-Beteiligung) eine erhebliche 3p-Orbital-Beteiligung auch für die Phosphine, in denen ein Akzeptoreffekt resultiert. Die Vorstellung eines Phosphin-Akzeptoreffekts ermöglicht zusammen mit einer Neuberechnung der Elektronegativität des sp^2 -Kohlenstoffs erstmalig eine Deutung des bekannten Befunds, daß der Phosphor in aromatischen Phosphinen den negativen Pol des P-C-Partialdipols darstellt. Möglicherweise beruht auch die Sonderrolle des Phosphors in der Reihe der Triarylverbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe sowie die mangelnde Neigung der Elemente der 2. Achterperiode, $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Doppelbindungen zu bilden, letztlich auf einer d-Orbital-Beteiligung.

35

Untersuchungen zur Konstitution von Hydroxokomplexen [1]

H. G. Schnering, Münster

$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ enthält diskrete ebene $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ -Gruppen, die durch starke Wasserstoffbrücken je zu zweit miteinander verbunden sind (tetragonale Nadeln; $a = 10,86$, $c = 5,35$ Å; D_{4h}^{11}) [2, 3].

$\text{Na}_2\text{Cu}[(\text{OH})_4]$ zeigt die typische (4+2)-Koordination für Cu^{2+} . Die ebenen $[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ -Gruppen sind nicht vollkommen isoliert, da die OH^- -Teilchen des komplexen Anions als fernere Partner benachbarter Cu-Atome zu zählen sind (orthorhombisch; $a = 6,75$, $b = 6,78$, $c = 9,02$ Å; D_2^4 ; starke Pseudosymmetrien).

$\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ enthält isolierte $[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ -Gruppen mit einer stark verzerrten quasioctaedrischen (4+2)-Koordination für Zn. Es handelt sich um eine deformierte K_2PtCl_6 -Struktur, deren Verzerrung offensichtlich nicht durch Wasserstoffbrücken bedingt ist, sondern durch die Verkleinerung der „Lücke“ für die Ba-Teilchen (monoklin; $a = 6,11$, $b = 6,37$, $c = 10,46$ Å, $\beta = 125,7^\circ$; C_{2h}^5) [3].

$\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ ist nach Pulveraufnahmen isotyp mit $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ ($a = 6,09$, $b = 6,50$, $c = 10,45$ Å, $\beta = 126,0^\circ$) [3].

$\text{Ba}_2[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ ist mit Sicherheit isostrukturell mit $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ und $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$, also eine echte Komplexverbindung. Es kristallisiert pseudotetragonal mit $a' = 8,72$, $c' = 8,49$ Å in einem verzerrten K_2PtCl_6 -Gitter. Die genaue Symmetrie der anisotropen „octaedrischen Kristalle“ ist wegen hoher Pseudosymmetrien noch nicht ganz sicher.

Bei der Darstellung von $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ (Nadeln; orthorhombisch mit $a = 14,45$, $b = 16,79$, $c = 5,89$ Å; D_2^4) wurde im Ver-

lauf von etwa 48 Std. eine vollständige Umwandlung dieser Phase in eine morphologisch sehr ähnliche andere Phase beobachtet (monokline Nadeln; $a = 17,35$, $b = 8,23$, $c = 22,20$ Å, $\beta = 101^\circ$). Ob es sich um eine zweite Form des $\text{NaSn}(\text{OH})_3$ oder aber um eine etwas wasserärmere Verbindung handelt, läßt sich analytisch nur schwierig entscheiden.

Die IR-Spektren der komplexen Hydroxyde sind durch die stets vorhandenen geringen Carbonatmengen gestört. Trotzdem lassen sie charakteristische Absorptionen im Bereich von 700 bis 1200 cm^{-1} erkennen. Vergleichende Betrachtungen von Hydroxyden und Fluoriden gleichen Formeltyps ergaben für den Raumbedarf der OH^- -Gruppen ein Inkrement von $13\text{ cm}^3/\text{Mol}$. Im übrigen gibt es kaum Beispiele von isostrukturellen Verbindungspaaren.

Ein rechnerisches Verfahren, bei dem die elektrostatischen Potentialprofile in der Umgebung protonenträger Teilchen ermittelt wurden, gibt die Positionen der H-Atome sehr gut wieder, wenn die Lage der anderen Teilchen bekannt ist [3]. Das Verfahren wurde an einigen Verbindungen mit bekannten H-Positionen (Neutronenbeugung) geprüft [LiOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, KH_2PO_4].

36

Raman-Spektren farbiger Kristallpulver durch Anregung mit Laser-Strahlung

B. Schrader und M. Stockburger, Dortmund

Die rote Strahlung des Rubin- (6943 Å) und He-Ne-Gas-Lasers (6328 Å) eignet sich zur Anregung von Raman-schwingungen. Besonders interessant sind die Spektren farbiger, fluoreszierender und lichtempfindlicher Substanzen, bei denen die herkömmliche Anregung durch Hg-Linien versagt. Farbige Substanzen sind bei Zimmertemperatur meist Festkörper und oft schwer löslich. Sie werden als Pulverschicht oder polykristalline Tablette untersucht. Die aus der (unbeleuchteten) Probenrückseite austretende Strahlung wird beobachtet. Die unverschobene Streustrahlung wird durch zweifache Reflexion an einem Interferenzfilter kleiner Bandbreite stark geschwächt bei praktisch ungeschwächter Ramanstrahlung. Ramanlinien in der Nähe der Erregerlinie sind daher noch nachzuweisen. Der Substanzbedarf liegt bei 10–50 mg.

Auch farblose Substanzen lassen sich durch Laser-Strahlung anregen. Hier ist jedoch, wie die Energiebilanz zeigt, der Hg-Niederdruckbrenner dem He-Ne- und Rubin-Laser überlegen. Der Argon-Laser mit einer Strahlungsleistung von je 350 mW bei 4880 und 5145 Å ist als universelle Ramanlichtquelle vielversprechend, zur Zeit jedoch noch zu teuer.

37

Zur Komplexchemie des Technetiums. — Vergleichende Untersuchungen über die Stabilität der Hexahalogeno-technetate(IV) und -rhenate(IV)

K. Schwochau, Köln

Wir haben Komplexbildungskonstanten und Liganden-Austauschgeschwindigkeiten der Hexachloro- und Hexabromotechnetate(IV) und -rhenate(IV) bestimmt. Die durch potentiometrische Messung der Gleichgewichtskonzentration der freien Ligandionen in 3 M HClO_4 bei $15,0^\circ\text{C}$ ermittelten Bildungskonstanten k_6 betragen für $[\text{TcCl}_6]^{2-}$ $4,6 \cdot 10^4$, für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ $2,2 \cdot 10^6$, für $[\text{TcBr}_6]^{2-}$ $3,8 \cdot 10^3$ und für $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ $1,8 \cdot 10^5\text{ l/Mol}$. Die Konstanten der Tc-Komplexe sind danach etwa um den Faktor 50 kleiner als die der entsprechenden Re-Komplexe. Qualitativ kann die größere Stabilität der Halogenorhenate durch unterschiedliche Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien gedeutet werden.

Zur Messung der Austauschgeschwindigkeiten wurden die Komplex-Ionen mit ^{36}Cl bzw. ^{82}Br markiert. Auch hier er-

[1] Die beschriebenen Präparate wurden nach den Angaben von R. Scholder et al. dargestellt; vgl. Z. anorg. allg. Chem. 241, 76 (1939); 317, 113 (1962).

[2] H. G. Schnering, Naturwissenschaften 48, 665 (1961).

[3] H. G. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1963.