

niumionen. (2) kristallisiert monoklin in $P2_1/c$ mit zwei zentrosymmetrischen Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit 746 unabhängigen photographischen Daten (Kupferstrahlung) wurde ein R-Faktor von 0,059 erzielt. Die drei S—O-Bindungen sind gleich lang (Abb. 2; Standardabweichung 0,003 Å), was ein sicheres Anzeichen für den Übergang des sauren Protons auf das Wassermolekül ist; denn der Unterschied zwischen einem S—O- und einem S—OH-Bindungsabstand ist sehr groß und beträgt beispielsweise im Oxoniumhydrogensulfat, $H_3O^+HSO_4^-$, 0,11 Å¹⁶. Die Differenz-Fouriersynthese von (2) war übrigens gerade hinsichtlich der Wasserstoffatome des Oxoniumions weniger eindeutig.

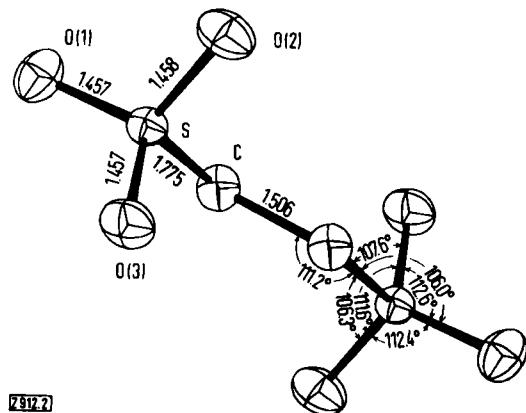


Abb. 2. Das Anion in der Kristallstruktur von $2\text{H}_3\text{O}^+[\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]^{2-}$ (2). Bindungsängen in Å.

In beiden Kristallstrukturen treten relativ kurze Wasserstoffbrücken auf. (1) zeigt vier Brücken vom Typ P—OH...O=P mit O...O-Abständen zwischen 2,510 und 2,550 Å und zwei vom Typ P—OH...OH₂ mit 2,620 und 2,638 Å. Die Brücken mit dem Wassermolekül als Protonendonator sind länger und können ohne Kenntnis der Protonenlagen nicht eindeutig zugeordnet werden (fünf O...O-Abstände zwischen 2,897 und 3,013 Å). In (2) fungiert das Oxoniumion in pyramidaler Koordination als Protonendonator für drei kurze Wasserstoffbrücken zu unabhängigen Sauerstoffatomen in verschiedenen Anionen. Die O...O-Abstände sind zwischen 2,549 und 2,578 Å.

Eingegangen am 10. Oktober 1968 [Z 912]

- [*] Doz. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. J. Goldmann und Dipl.-Phys. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität 33 Braunschweig, Pockelsstraße 4 und Abteilung für Röntgenstrukturanalyse im Institut für Molekulare Biologie, Biophysik und Biochemie 3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1
- [1] A. Blaschette u. H. Bürger, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 339 (1967). Wir danken Herrn Dr. Blaschette für Kristalle von (2).
- [2] J. P. Smith, W. E. Brown u. J. R. Lehr, J. Amer. chem. Soc. 77, 2728 (1955).
- [3] H. Worzala, Acta crystallogr. B 24, 987 (1968).
- [4] F. E. Cole, Dissertat. Abstr. B 27, 1850 (1966).
- [5] Wir danken den Herren Dr. D. Panke und Dr. R. D. Rosenstein, Pittsburgh, für die Durchführung der den Abbildungen zugrundeliegenden Berechnungen mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson.
- [6] I. Taesler u. I. Olovsson, Acta crystallogr. B 24, 299 (1968).

Zur Berechnung der „optischen“ Elektronegativität von Übergangsmetallionen aus Kernquadrupolkopplungskonstanten

Von P. Machmer^[*]

Die „optische Elektronegativität“ $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ der Zentralionen oktaedrischer Komplexe wurde bisher aus der Wellenzahl E der ersten intensiven Ladungsüberführungsbande er-

mittelt; die UV-spektroskopischen Messungen ergaben mit Hilfe der Gleichung (1)^[1]

$$E = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot [\chi_{\text{opt}}(\text{L}) - \chi_{\text{opt}}(\text{M})] \quad (1)$$

die in Tabelle 1 zusammengestellten Elektronegativitätswerte $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$. $[\chi_{\text{opt}}(\text{L})]$ bedeutet die „optische Elektronegativität“ der Liganden L.]

Anknüpfend an die Untersuchung der Kernquadrupolenspektren^[2-5] anorganischer Verbindungen lässt sich nun zeigen, dass charakteristische Elektronegativitätswerte auch aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten von Festkörpern abgeleitet werden können. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens, das unabhängig von Lösungsmittelseinflüssen ist, soll am Beispiel oktaedrischer Chlorokomplexe einiger Übergangsmetallionen demonstriert werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Elektronegativitätswerte $\chi(\text{M}^{n+})$ der Zentralionen wurden nach Gleichung (2)

$$\chi(\text{M}^{n+}) = 0,38 \cdot \sqrt{\left(\frac{e^2 Q q_{\text{mol}}}{h}\right)_{^{35}\text{Cl}}} \quad (2)$$

aus ³⁵Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnet (die Werte für $e^2 Q q_{\text{mol}}/h$ der ³⁵Cl-Liganden wurden der Literatur^[6-12] entnommen); die Dimension des Proportionalitätsfaktors 0,38 ist MHz^{-1/2}.

Tabelle 1. Aus Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnete und „optische“ Elektronegativität von Übergangsmetallionen in Chlorokomplexen.

M^{n+}	$\chi(\text{M}^{n+})$	$\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ [13-15]	Komplex	$e^2 Q q_{\text{mol}}/h$ ³⁵ Cl-Liganden (MHz) [6-12]
W ⁴⁺	1,71	1,67 [13]	$\text{K}_2\text{WC}_{\text{6}}$	20,44
Re ⁴⁺	2,00	2,0	$\text{K}_2\text{ReCl}_{\text{6}}$	27,78
Os ⁴⁺	2,20	2,2	$\text{K}_2\text{OsCl}_{\text{6}}$	33,68
Ir ⁴⁺	2,44	2,4 [14]	$\text{K}_2\text{IrCl}_{\text{6}}$	41,46
Pt ⁴⁺	2,73	2,7	$\text{K}_2\text{PtCl}_{\text{6}}$	51,64
				51,82
				52,04
Pd ⁴⁺	2,76	2,7	$\text{K}_2\text{PdCl}_{\text{6}}$	53,10
Pt ²⁺	2,27	2,3	K_2PtCl_4	35,85

Ein Vergleich der $\chi(\text{M}^{n+})$ - mit den entsprechenden $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ -Werten ergibt gute Übereinstimmung.

Auch bei den analogen Bromokomplexen kann der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität $\chi(\text{M}^{n+})$ des Zentralions und der Kernquadrupolkopplungskonstanten der ⁷⁹Br-Liganden quantitativ formuliert werden (Proportionalitätskonstante 0,134 MHz^{-1/2}).

$$\chi(\text{M}^{n+}) = 0,134 \cdot \sqrt{\left(\frac{e^2 Q q_{\text{mol}}}{h}\right)_{^{79}\text{Br}}} \quad (3)$$

Bei hinreichend genauer Kenntnis von $\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ ist es außerdem aufgrund der Gleichungen (2) bzw. (3) möglich, die Kernquadrupolkopplungskonstanten $e^2 Q q_{\text{mol}}/h$ der Halogenliganden abzuschätzen. In Tabelle 2 sind auf diese Weise

Tabelle 2. Nach Gleichung (2) bzw. (3) berechnete Kernquadrupolkopplungskonstanten der Halogenliganden ³⁵Cl und ⁷⁹Br.

Komplex	$\chi_{\text{opt}}(\text{M})$ [15]	$(e^2 Q q_{\text{mol}}/h)^{^{35}\text{Cl}}$ bzw. ⁷⁹ Br (MHz)
$\text{KPtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4$	2,3	36,6
K_3IrCl_6	2,25	35
K_2RuCl_6	2,4	40
K_2RhCl_6	2,3	36,6
K_3MoCl_6	1,7	20
K_2WBr_6	1,71 [a]	167,6
K_2OsBr_6	2,2	268
K_2IrBr_6	2,4	319

[a] Aus Tabelle 1.

berechnete Kernquadrupolkopplungskonstanten von Komplexen angegeben, deren Kernquadrupolspektren bisher noch nicht gemessen worden sind (geschätzter Fehler: $\pm 5\%$). Der Gültigkeitsbereich der hier skizzierten Überlegungen bleibt abzugrenzen.

Eingegangen am 26. August 1968 [Z 914]

[*] Dr. P. Machmer
Department of Chemistry
The University
Leicester LE 1 7 RH (England)

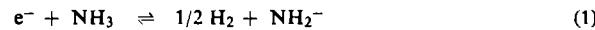
- [1] C. K. Jørgensen: Inorganic Complexes. Academic Press, London 1963, S. 5.
- [2] P. Machmer, M. Read u. P. Cornil, C.R. hebdo. Séances Acad. Sci. 262, 650 (1966).
- [3] P. Machmer, Z. Naturforsch. 21b, 1025 (1966).
- [4] P. Machmer, Z. Naturforsch. 23b, 295 (1968); s. auch P. Machmer, Nature (London) 217, 165 (1968).
- [5] P. Machmer, J. inorg. nuclear Chem. 30, 2627 (1968).
- [6] M. Kubo u. D. Nakamura, Advances inorg. Chem. Radiochem. 8, 257 (1966).
- [7] D. Nakamura, Kagaku To Kogyo (Tokyo) 19, 816 (1966).
- [8] K. Ito, D. Nakamura, K. Ito u. M. Kubo, Inorg. Chem. 2, 691 (1963).
- [9] R. Ikeda, D. Nakamura u. M. Kubo, J. physic. Chem. 69, 2102 (1965).
- [10] D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 82, 5785 (1960).
- [11] K. Ito, D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 83, 4526 (1961).
- [12] E. P. Marram, E. J. McNiff u. J. L. Ragle, J. physic. Chem. 67, 1719 (1963).
- [13] R. A. Walton u. P. C. Crouch, Spectrochim. Acta, Part A 24, 609 (1968).
- [14] C. K. Jørgensen, Solid State Physics 13, 433 (1962).
- [15] C. K. Jørgensen: Orbitals in Atoms and Molecules. Academic Press, London 1962, S. 95.

ESR-Messungen unter Druck: Druckabhängigkeit von Reaktionsgleichgewichten solvatisierter Elektronen

Von K. W. Böddeker, G. Lang und U. Schindewolf[*]

Die physikalischen Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak sind stark druckabhängig^[1]. Im folgenden soll anhand einiger Gleichgewichte, an denen solvatisierte Elektronen beteiligt sind, gezeigt werden, daß auch die chemischen Eigenschaften der in Ammoniak oder in Methylamin-Ammoniak-Gemischen (Aminsystem) gelösten Elektronen beträchtlich vom Druck abhängen.

Die Untersuchungen wurden ESR-spektrometrisch durchgeführt, da die solvatisierten Elektronen und in vielen Fällen auch die Produkte ihrer Reaktionen durch charakteristische ESR-Signale leicht zu erkennen und quantitativ nachweisbar sind. Untersucht wurden die reversible Bildung solvatisierter Elektronen bei der Reaktion von Amidionen mit Wasserstoff^[2, 3]



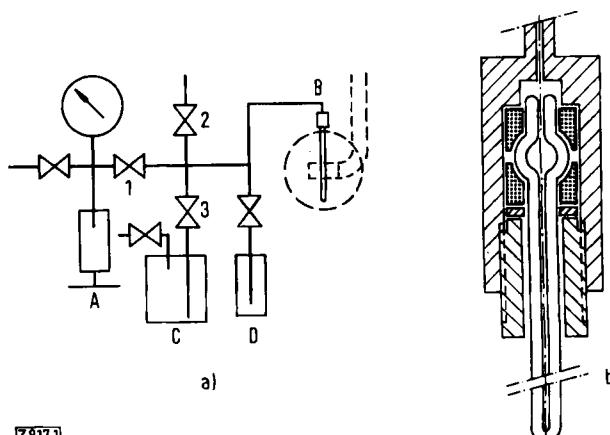
und einige Gleichgewichte zwischen solvatisierten Elektronen und Arenradikal-Anionen, z. B.



Abbildung 1a gibt die experimentelle Anordnung wieder. Die als Meßzelle dienende Quarzkapillare im Hohlraumresonator des mit Temperaturregelung ausgestatteten ESR-Spektrometers ist über die in Abbildung 1b gezeigte Dichtung^[4] und Stahlkapillaren an den Druckgenerator und die Flüssigkeits-

vorratsautoklaven angeschlossen. Der Druckgenerator und das Manometer sind mit Pentan als Druckflüssigkeit gefüllt und durch Ventil 1 von der restlichen Apparatur zu trennen.

Die Vorratsautoklaven enthalten in Glaseinsätzen die zu untersuchende Lösung, kühbar bis $-80^\circ C$, sowie reines



[Z 9171]

Abb. 1. a) Experimentelle Anordnung zur Messung von ESR-Spektren unter Druck. A: Druckgenerator mit Manometer; B: Meßkapillare mit Zuleitung; C: Vorratsautoklav; D: Spülmittelaufkлав; 1–3: Ventile; Magnet und Mikrowellenleiter des ESR-Spektrometers sind gestrichelt angedeutet.

b) Druckfester Anschluß der Quarzkapillare; die Manschetten sind aus Teflon.

Lösungsmittel zum Spülen der Meßeinrichtung. Die Meßkapillaren (Innendurchmesser: 1 mm, Wandstärke: 2 mm) sind für Drücke bis 500 atm geeignet.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (1) wurde eine 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung im Vorratsautoklaven bei Raumtemperatur mit 100 atm Wasserstoff gesättigt und unter diesem Druck in die Meßzelle gefüllt. Die Intensität des ESR-Signals der solvatisierten Elektronen – und damit die ihr proportionale Gleichgewichtskonzentration ($< 10^{-4}$ M^[3]) – nimmt bei Drucksteigerung um 300 atm bei Raumtemperatur um den Faktor 2,3 ab (Abb. 2).

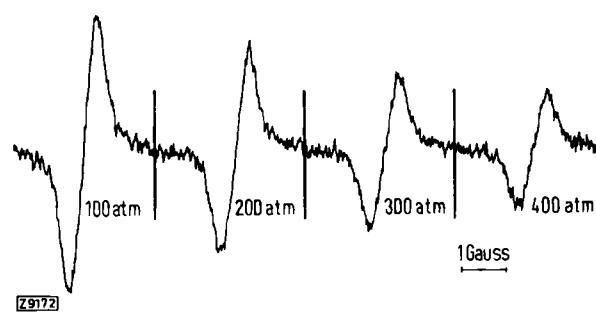


Abb. 2. ESR-Signal der solvatisierten Elektronen in einer unter 100 atm Wasserstoff gesättigten 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung bei verschiedenen Drücken bei Raumtemperatur.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (2) wurde eine Lösung von Kalium (10^{-2} M) und Benzol (10^{-1} M) in Methylamin-Ammoniak (2:1) bei $-78^\circ C$ im Vorratsautoklaven hergestellt und mit Inertgas (z. B. N₂, 30 atm) in die vorgekühlte Meßzelle gedrückt. Im ESR-Spektrum dieses Systems treten sowohl das Einliniensignal der solvatisierten Elektronen als auch das aus 7 Linien in binomialer Intensitätsverteilung bestehende Spektrum der Benzolradikal-Anionen auf (Abb. 3)^[5]. Bei Drucksteigerung um 300 atm bei $-120^\circ C$ nimmt die Konzentration der solvatisierten Elektronen um den Faktor 2,6 ab, die der Benzolradikal-Anionen erhöht sich gleichzeitig auf das 3,2-fache. ... Für andere einfache Aroma-