

Ein Ti-Atom mit der Koordinationszahl 7 in pentagonal-bipyramidaler Umgebung liegt nach einer Röntgenstrukturanalyse von *M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles und D. F. Lewis* im Zweikernkomplex  $\mu$ -Oxalato-bis(oxalato)hexaquadritan(III)  $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  vor. Der in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisierende, braune Komplex besitzt an den Ti-Atomen nahezu pentagonal-bipyramidale Konfiguration: die endständige, zweizählige  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Gruppe (d TiO 2.08–2.09 Å), die verbrückende, vierzählige  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Gruppe (d TiO 2.16–2.19 Å) und ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül (d TiO 2.08 Å) besetzen die fünf äquatorialen, zwei weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle (d TiO 2.04–2.08 Å) die axialen Koordinationsstellen. Die verbrückende  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Gruppe ist planar, während die endständige  $\text{TiC}_2\text{O}_4$ -Einheit von der Planarität deutlich abweicht. / *Chem. Commun.* 1969, 876 / —HB [Rd 89]

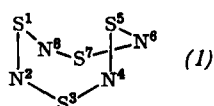
Faseriger, druckinduzierter Schwefel ist wahrscheinlich mit dem von *Prins* untersuchten  $\Psi$ -Schwefel identisch. Er bildet nach Aussage einer Röntgenanalyse von *M. D. Lind und S. Geller* eine Helix-Struktur aus, in der acht abwechselnd rechts- und links-gewendelte Schwefelspiralen entlang der c-Achse der monoklinen Einheitszelle ( $a = 17.6$ ,  $b = 9.25$ ,  $c = 13.8$  Å,  $\beta = 113^\circ$ ) vorliegen, und zwar so, daß zehn S-Atome in drei Windungen eine 13.8 Å lange Periode bilden. Jede Spirale hat einen Radius von  $0.95 \pm 0.003$  Å, und zueinander sind diese Spiralen dicht gepackt. Die Kristalle sind gelb und bei Raumtemperatur an der Luft über Jahre haltbar. Ihre Verzwillingung täuscht eine doppelt so große orthorhombische Elementarzelle vor. / *J. chem. Physics* 51, 348 (1969) / —HB [Rd 90]

Dampfdruck und Kristallstruktur von metallischem Curium untersuchten *P. K. Smith, W. H. Hale und M. C. Thompson*. Im Temperaturbereich 1179–2068 °K und bei Drucken von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  Torr ergab eine Effusionsmethode die Dampfdruckgleichung

$$10 \log P(\text{atm}) = (4.74 \pm 0.37) - (18060 \pm 590)/T (^\circ\text{K}).$$

Der extrapolierte Siedepunkt bei Atmosphärendruck beträgt 3540 °K. Eine bisher nicht bekannte Form des Metalls mit kubisch flächenzentrierter Struktur, der Gitterkonstanten 4.382 Å und der Dichte  $19.26 \text{ g cm}^{-3}$  wurde identifiziert. Durch Vergleich mit den Daten verwandter Metalle kann aus diesen Daten auf die Valenz 4 des Curiums in dieser Form geschlossen werden. Die Schmelzentropie von Cm ist gering (es kann kein Zahlenwert angegeben werden); dies hängt mit einer relativ hohen Entropie von festem Cm zusammen, die Beiträge aus Umwandlungen mehrerer Elektronenkonfigurationen ( $5f^6 6d^2 7s^2$  und  $5f^7 6d 7s^2$ ) enthält. / *J. chem. Physics* 50, 5066 (1969) / —Hz. [Rd 98]

Die Schwingungsspektren von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und  $\text{S}_2\text{N}_2$  untersuchten *J. Bragin und M. V. Evans*. Sämtliche bei  $\text{S}_4\text{N}_4$  (I) gefundenen Frequenzen konnten zugeordnet werden; das Molekül hat eine wiegenartige Struktur mit den Längen (in Å)  $\text{S}^1\text{N}^2 = 1.62$ ;  $\text{S}^1\text{S}^5 = 2.58$ ;  $\text{S}^1\text{S}^3 = 2.69$  und den Winkeln  $\text{N}^2\text{S}^1\text{N}^8 = 105^\circ$ ;  $\text{S}^1\text{N}^2\text{S}^3 = 113^\circ$ ;  $\text{S}^1\text{S}^3\text{N}^4 = 90^\circ$ . Die vier Stickstoffatome bilden eine Ebene. Die berechneten Kraftkonstanten zeigen, daß in  $\text{S}_4\text{N}_4$  die Abstoßungskräfte zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen eine große Rolle



spielen. Für  $\text{S}_2\text{N}_2$  wird eine ebene Rautenstruktur mit abwechselnden S- und N-Atomen vorgeschlagen. Für eine Kraftkonstantenberechnung fehlt hier die ramanaktive S—N-Frequenz zur Rasse  $B_{1g}$ , da die Substanz zu wenig stabil ist, um brauchbare Ramanspektren zu ergeben. / *J. chem. Physics* 51, 268 (1969) / —Hz. [Rd 99]

Die Kinetik einiger Reaktionen von Difluorcarben in der Gasphase untersuchte *W. J. R. Tyerman* durch spektrophotometrische Messungen in der Absorptionsbande von  $\text{CF}_2$  bei 249 nm.  $\text{CF}_2$  wurde durch Blitzlichtphotolyse von  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{NO}_2/\text{N}_2$ -Gemischen erzeugt. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient von  $\text{CF}_2$  bei 249 nm beträgt  $7620 \pm 400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 298 °K. Die Dimerisierung von  $\text{CF}_2$  wurde in  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{N}_2$ - und  $\text{CF}_2\text{CFCl}/\text{N}_2$ -Gemischen verfolgt; die durch

$$d[\text{CF}_2]/dt = -2 k_1 [\text{CF}_2]^2$$

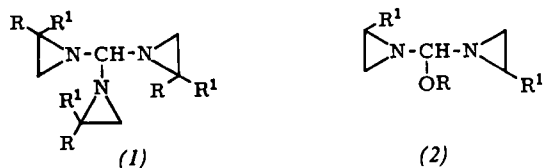
definierte Geschwindigkeitskonstante für die Dimerisierung von  $\text{CF}_2$  läßt sich zwischen 298 und 446 °K durch  $k_1 = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^6 T^{1/2} \exp(-200 \pm 50)/T \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  darstellen. Bei 298 °K beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von  $\text{CF}_2$  mit  $\text{CFCl}$  etwa  $(6 \pm 5) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Für die Reaktion von  $\text{CF}_2$  mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  zu Hexafluorocyclopropan wurde der Geschwindigkeitsausdruck  $k_2 = 8.7 \cdot 10^4 T^{1/2} \exp(-3200 \pm 625)/T \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  gefunden. / *Trans. Faraday Soc.* 65, 1188 (1969) / —Hz. [Rd 90]

Die elektrische Leitfähigkeit von CuCl bei hohem Druck untersuchten *R. S. Bradley, D. C. Munro und P. N. Spencer* an Tabletten bei 370–670 °K und 10–55 kbar. Der Logarithmus der Leitfähigkeit ergibt, gegen  $1/T$  aufgetragen, bei konstantem Druck Geraden, die bei  $220 \pm 20^\circ\text{C}$  ihre Steigung ändern. Die Steigung, die als Maß für die Aktivierungsenergie des Leitungsprozesses angesehen werden kann, fällt im Tieftemperaturbereich und steigt im Hochtemperaturbereich mit steigendem Druck an, was bei niedriger Temperatur auf Überwiegen der Elektronenleitung, bei hoher Temperatur auf Überwiegen der Ionenleitung schließen läßt. Dotierung mit  $\text{CdCl}_2$  bis zu 1 Mol-% hat wenig Einfluß auf die Leitfähigkeit, Dotierung mit  $\text{CuCl}_2$  hingegen bewirkt starke Erhöhung der Leitfähigkeit; bei höherem Druck (40 kbar) überwiegt im ganzen untersuchten Temperaturbereich die Elektronenleitfähigkeit. Analoge Untersuchungen wurden an  $\text{CuCN}$ ,  $\text{AgCN}$  und  $\text{AuCN}$  durchgeführt. / *Trans. Faraday Soc.* 65, 1912, 1920 (1969) / —Hz. [Rd 100]

Lösungsmittelleffekte bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Indol diskutieren *C. M. Chopin und J. H. Wharton*. Die relativen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten ändern sich beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln ganz erheblich, ohne daß sich ähnliche Effekte im Absorptionsspektrum zeigten. Abweichend von früheren Deutungsversuchen nehmen die Autoren an, daß vom ersten angeregten Singulettzustand von Indol aus relativ leicht eine Isomerisierung zum entsprechenden Zustand von 2H-Indol stattfinden kann; auch die Triplettzustände beider Moleküle liegen bei recht ähnlichen Energien. Unterschiedliche Lösungsmittelstabilisierung der angeregten Zustände gibt dann eine zwanglose Erklärung der gefundenen Emissions-Anomalien. / *Chem. Physics Letters* 3, 552 (1969) / —Hz. [Rd 101]

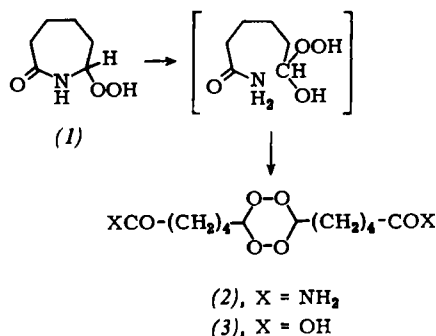
Eine einfache Synthese für Tris(aziridin)methane (I) gibt *W. Funke* an. Die Umsetzung von Aziridinen mit Dichlorcarben, das aus Chloroform und NaOH-Pulver in Benzol erzeugt wird, liefert (I). Die Ausbeuten an Tris(aziridin)-

Tris(2-methyl-aziridino)- und Tris(2,2-dimethyl-aziridino)-methan betragen 65, 43 bzw. 30%. (1) sind bei Luft- und Wasserausschluß beständige Verbindungen, die in Gegenwart von Säuren oder Alkylierungsmitteln polymerisieren. Bis(aziridino)alkoxy-methane (2) lassen sich durch Reaktion von Dichlormethyl-methyläther mit Aziridin in einer NaOH-Suspension in Äther gewinnen. Beispiele: (2), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, 70% Ausbeute; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, 50%; Isopentyl, H, 82%; CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, 57%. (2) sind beständige Flüssigkeiten mit geringerer Polymerisationsneigung als (1). Bei Umsetzung von Aziridin mit Chloroform-NaOCH<sub>3</sub> entsteht ein Gemisch von Tris(aziridino)methan, Bis(aziridino)methoxy-methan und



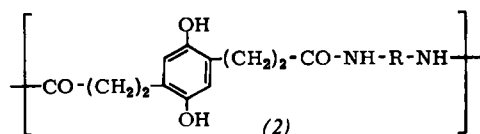
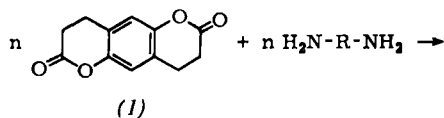
Aziridino-dimethoxy-methan (25, 29, 12%). / Liebigs Ann. Chem. 725, 15 (1969) / —Ma. [Rd 91]

**1,2,4,5-Tetroxan-Derivate** aus  $\epsilon$ -Caprolactam-hydroperoxid (1) erhielten E. Höft, A. Rieche und W. Schön. Kurze Behandlung von (1) mit 70–80-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur und Verdünnen mit Wasser führen zu 3,6-Bis(carbamoylbutyl)-1,2,4,5-tetroxan (2), Fp = 213–215 °C, 88% Ausbeute. (2) gibt mit heißer 10-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Dicarbonsäure (3), die über das Dichlorid in Ester und Amide über-



geführt werden kann. Die Tetroxane explodieren nicht auf Schlag oder Überhitzung. Sie eignen sich als Polymerisationsinitiatoren. / Liebigs Ann. Chem. 725, 241 (1969) / —Ma. [Rd 92]

**Redoxpolyamide (2)** synthetisierten N. Nakabayashi und H. G. Cassidy durch Kondensation des Bis-lactons (1) mit Diaminen wie Hexamethyldiamin, Piperazin, 4-Amino-äthylpiperidin oder 1,3-Bis(4-piperidiny)propan. Die Lactonfunktion schützt die OH-Gruppen bis zum Eintritt der

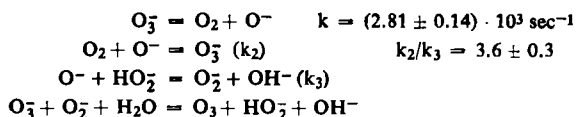


Polymerisation. Jetzt treten freie Hydrochinon-Hydroxygruppen auf. Das gebildete Polymere ist oxidabel. / J. Polymer Sci. 7, A-1, Nr. 5, 1275 (1969) / —Ma. [Rd 93]

**Die Rotationsisomerie von m-Halogenbenzaldehyden** untersuchten G. A. Crowder und F. Northam anhand der IR-Spektren. In den reinen flüssigen Verbindungen liegen cis-O- und trans-O-Isomere jeweils nebeneinander vor; bei der Chlor- und der Bromverbindung tritt das energieärmere cis-O-Isomere im festen Zustand allein auf. m-Jodbenzaldehyd liegt in fester Form als trans-O-Isomeres vor, im flüssigen Zustand ist der Energieunterschied zwischen den Rotameren gering. Die größere Stabilität der cis-O-Form bei der Chlor- und der Bromverbindung wird auf den induktiven Effekt des Halogens zurückgeführt: das zwischen den Substituenten liegende H-Atom erhält eine positive Partialladung, und dadurch wird die cis-O-Form stabilisiert. / J. chem. Physics 50, 4865 (1969) / —Hz. [Rd 94]

**Die Struktur von B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> im Gaszustand** ermittelten R. R. Ryan und K. Hedberg durch Elektronenbeugung. Im Gegensatz zum festen Zustand, wo das Molekül eben ist, stehen in der Gleichgewichtslage im Gaszustand die beiden BCl<sub>2</sub>-Ebenen senkrecht zueinander (Symmetrie D<sub>2d</sub>). Die Strukturdaten sind (bei 251 °K): B—Cl = 1.750 Å; B—B = 1.702 Å; Cl—B—Cl = 118.65°. Durch Vergleich der Beugungsmaxima, die zu Atomabständen gehören, die sich bei der inneren Rotation um die B—B-Achse ändern, mit berechneten Werten ergab sich für die Potentialschwelle V<sub>0</sub> der inneren Rotation nach der Formel  $V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 2\theta)$  der Wert V<sub>0</sub> = 1.85 kcal/mol. / J. chem. Physics 50, 4986 (1969) / —Hz. [Rd 95]

**Bildung und Reaktionen des Ozonidions in wässrig-alkalischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** untersuchten V. R. Landi und L. J. Heidt blitzlicht-photolytisch. Das O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion gibt sich durch ein Absorptionsmaximum bei 430 nm zu erkennen. Das Verschwinden der O<sub>3</sub><sup>-</sup>-Absorption folgte stets einem Gesetz erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante des Abfalls wächst mit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration und fällt mit den Konzentrationen an OH<sup>-</sup> und gelöstem O<sub>2</sub>. Während des Verschwindens von O<sub>3</sub><sup>-</sup> bildet sich ein längerlebiger Zwischenprodukt, das als Ozon identifiziert wurde. Es laufen folgende Reaktionen ab:



Die größere Stabilität von O<sub>3</sub><sup>-</sup> bei höheren NaOH-Konzentrationen wird durch die Bildung des Ionenpaares NaO<sub>3</sub> erklärt, für dessen Bildung die Gleichgewichtskonstante  $2.24 \pm 0.11 \text{ mol}^{-1}$  ermittelt wurde. / J. phys. Chem. 73, 2361 (1969) / —Hz. [Rd 96]

**Die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Rutil** untersuchten R. A. Slepetysh und P. A. Vaughan bei 1200–1426 °C anhand der Änderung der Gitterkonstanten c. Die Löslichkeit stieg mit der Temperatur von 0.62 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1200 °C auf 1.97% bei 1426 °C. Unter 1240 °C ist Korund die gelöste Phase im Gleichgewicht, darüber Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Bei Zugabe von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stieg die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls. Die Dichte einer bei 1426 °C getemperten Rutilprobe mit 1.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrug 4.199 g cm<sup>-3</sup> (reiner Rutil: 4.202 g cm<sup>-3</sup>). Diese Ergebnisse lassen sich mit einem Lösungsmodell vereinbaren, bei dem Al<sup>3+</sup> und O<sup>2-</sup> im Verhältnis 1 : 2 auf Rutil-Gitterplätzen eingebaut werden und die überschüssigen Al<sup>3+</sup>-Ionen Zwischen-gitterplätze besetzen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wurden die Lösungsenthalpien 35 kcal mol<sup>-1</sup> für Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> und 100 kcal mol<sup>-1</sup> für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt. Daraus errechnet sich für die Bildungsenthalpie von Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> in der Nähe von 1240 °C der Wert —599 kcal mol<sup>-1</sup>. / J. phys. Chem. 73, 2156 (1969) / —Hz. [Rd 97]