

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 μ -Oxalato-bis(oxalato)hexaquodititan(III) · 4 H₂O vor. Der in der Raumgruppe P $\bar{1}$ kristallisierende, braune Komplex besitzt an den Ti-Atomen nahezu pentagonal-bipyramidale Konfiguration: die endständige, zweizähnige C₂O₄-Gruppe (d TiO 2.08–2.09 Å), die verbrückende, vierzähnige C₂O₄-Gruppe (d TiO 2.16–2.19 Å) und ein H₂O-Molekül (d TiO 2.08 Å) besetzen die fünf äquatorialen, zwei weitere H₂O-Moleküle (d TiO 2.04–2.08 Å) die axialen Koordinationsstellen. Die verbrückende C₂O₄-Gruppe ist planar, während die endständige TiC₂O₄-Einheit von der Planarität deutlich abweicht. / Chem. Commun. 1969, 876 / —HB

[Rd 89]

Faseriger, druckinduzierter Schwefel ist wahrscheinlich mit dem von *Prins* untersuchten Ψ -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-gewendete 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 ± 0.003 Å, und zueinander sind diese Spiralen dicht gepackt. Die Kristalle sind gelb und bei Raumtemperatur an der Luft über Jahre haltbar. Ihre Verzwilligung täuscht eine doppelt so große orthorhombische Elementarzelle vor. / J. chem. Physics 51, 348 (1969) / —HB

[Rd 90]

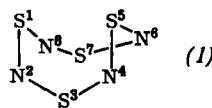
Dampfdruck und Kristallstruktur von metallischem Curium untersuchten *P. K. Smith, W. H. Hale und M. C. Thompson*. Im Temperaturbereich 1179–2068 °K und bei Drucken von 10^{-7} bis 10^{-1} Torr ergab eine Effusionsmethode die Dampfdruckgleichung

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

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 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 (5f⁶ 6d² 7s² und 5f⁷ 6d¹ 7s²) enthält. / J. chem. Physics 50, 5066 (1969) / —Hz.

[Rd 98]

Die Schwingungsspektren von S₄N₄ und S₂N₂ untersuchten *J. Bragin und M. V. Evans*. Sämtliche bei S₄N₄ (1) gefundenen Frequenzen konnten zugeordnet werden; das Molekül hat eine wiegenartige Struktur mit den Längen (in Å) S¹N² = 1.62; S¹S⁵ = 2.58; S¹S³ = 2.69 und den Winkeln N²S¹N⁸ = 105°; S¹N²S³ = 113°; S¹S³N⁴ = 90°. Die vier Stickstoffatome bilden eine Ebene. Die berechneten Kraftkonstanten zeigen, daß in S₄N₄ die Abstoßungs Kräfte zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen eine große Rolle



spielen. Für S₂N₂ 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 Absorptionssbande von CF₂ bei 249 nm. CF₂ wurde durch Blitzlichtphotolyse von C₂F₄/NO₂/N₂-Gemischen erzeugt. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient von CF₂ bei 249 nm beträgt 7620 ± 400 l · mol⁻¹ · cm⁻¹ bei 298 °K. Die Dimerisierung von CF₂ wurde in C₂F₄/N₂- und CF₂CFCI/N₂-Gemischen verfolgt; die durch

$$d[CF_2]/dt = -2 k_1 [CF_2]^2$$

definierte Geschwindigkeitskonstante für die Dimerisierung von CF₂ läßt sich zwischen 298 und 446 °K durch $k_1 = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^6 T^{1/2} \exp(-200 \pm 50)/T$ l · mol⁻¹ · sec⁻¹ darstellen. Bei 298 °K beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von CF₂ mit CFCI etwa $(6 \pm 5) \cdot 10^8$ l · mol⁻¹ · sec⁻¹. Für die Reaktion von CF₂ mit C₂F₄ zu Hexafluorcyclopropan wurde der Geschwindigkeitsausdruck $k_2 = 8.7 \cdot 10^4 T^{1/2} \exp(-3200 \pm 625)/T$ l · mol⁻¹ · sec⁻¹ gefunden. / Trans. Faraday Soc. 65, 1188 (1969) / —Hz.

[Rd 80]

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 ± 20 °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 CdCl₂ bis zu 1 Mol-% hat wenig Einfluß auf die Leitfähigkeit, Dotierung mit CuCl₂ hingegen bewirkt starke Erhöhung der Leitfähigkeit; bei höherem Druck (40 kbar) überwiegt im ganzen untersuchten Temperaturbereich die Elektronenleitfähigkeit. Analoge Untersuchungen wurden an CuCN, AgCN und AuCN durchgeführt. / Trans. Faraday Soc. 65, 1912, 1920 (1969) / —Hz.

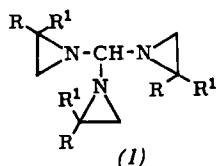
[Rd 100]

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.

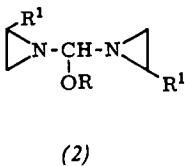
[Rd 101]

Eine einfache Synthese für Tris(aziridino)methane (1) gibt *W. Funke* an. Die Umsetzung von Aziridinen mit Dichlorcarben, das aus Chloroform und NaOH-Pulver in Benzol erzeugt wird, liefert (1). Die Ausbeuten an Tris(aziridino)-

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 = CH₃, R¹ = H, 70% Ausbeute; C₂H₅, H, 50%; Isopentyl, H, 82%; CH₃, CH₃, 57%. (2) sind beständige Flüssigkeiten mit geringerer Polymerisationsneigung als (1). Bei Umsetzung von Aziridin mit Chloroform-NaOCH₃ entsteht ein Gemisch von Tris(aziridino)methan, Bis(aziridino)methoxy-methan und



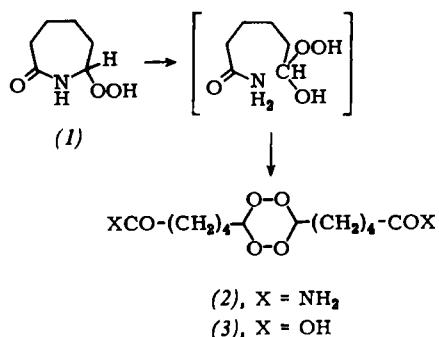
(1)



(2)

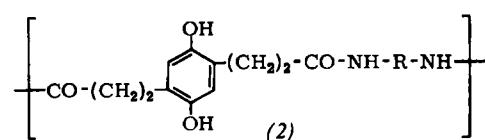
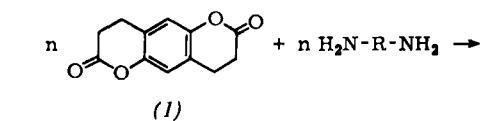
Aziridino-dimethoxy-methan (25, 29, 12%). / Liebigs Ann. Chem. 725, 15 (1969) / -Ma. [Rd 91]

1,2,4,5-Tetraoxan-Derivate aus ε-Caprolactam-hydroperoxid (1) erhielten E. Höft, A. Rieche und W. Schön. Kurze Behandlung von (1) mit 70–80-proz. H₂SO₄ bei Raumtemperatur und Verdünnen mit Wasser führen zu 3,6-Bis(carbamoylbutyl)-1,2,4,5-tetraoxan (2), Fp = 213–215 °C, 88% Ausbeute. (2) gibt mit heißer 10-proz. H₂SO₄ die Dicarbonäure (3), die über das Dichlorid in Ester und Amide über-



geführt werden kann. Die Tetraoxane 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-lactams (1) mit Diaminen wie Hexamethylenediamin, Piperazin, 4-Aminooxyäthylpiperidin oder 1,3-Bis(4-piperidinyl)propan. Die Lactonfunktion schützt die OH-Gruppen bis zum Eintritt der

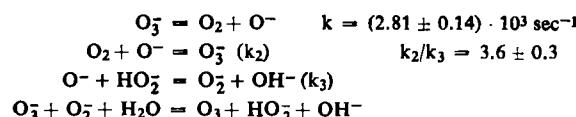


Polymerisation. Jetzt treten freie Hydrochinon-Hydroxygruppen auf. Das gebildete Polymere ist oxidabel. / J. Polymer Sci. 7, A-1, Nr. 5, 1275 (1969) / -Ma. [Rd 93]

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-Isomeres 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 B₂Cl₄ 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 BCl₂-Ebenen senkrecht zueinander (Symmetrie D_{2d}). 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 V₀ der inneren Rotation nach der Formel V = 1/2 V₀ (1 - cos 2 θ) der Wert V₀ = 1.85 kcal/mol. / J. chem. Physics 50, 4986 (1969) / -Hz. [Rd 95]

Bildung und Reaktionen des Ozonions in wäßrig-alkalischem H₂O₂ untersuchten V. R. Landi und L. J. Heidt blitzlicht-photolytisch. Das O₃⁻-Ion gibt sich durch ein Absorptionsmaximum bei 430 nm zu erkennen. Das Verschwinden der O₃⁻-Absorption folgte stets einem Gesetz erster Ordnung; die Geschwindigkeitskonstante des Abfalls wächst mit der H₂O₂-Konzentration und fällt mit den Konzentrationen an OH⁻ und gelöstem O₂. Während des Verschwindens von O₃⁻ bildet sich ein längerlebiges Zwischenprodukt, das als Ozon identifiziert wurde. Es laufen folgende Reaktionen ab:



Die größere Stabilität von O₃⁻ bei höheren NaOH-Konzentrationen wird durch die Bildung des Ionenpaares NaO₃ erklärt, für dessen Bildung die Gleichgewichtskonstante 2.24 ± 0.11 mol⁻¹ ermittelt wurde. / J. physic. Chem. 73, 2361 (1969) / -Hz. [Rd 96]

Die Löslichkeit von Al₂O₃ in Rutil untersuchten R. A. Slepety und P. A. Vaughan bei 1200–1426 °C anhand der Änderung der Gitterkonstanten c. Die Löslichkeit stieg mit der Temperatur von 0.62 Gew.-% Al₂O₃ bei 1200 °C auf 1.97% bei 1426 °C. Unter 1240 °C ist Korund die gelöste Phase im Gleichgewicht, darüber Al₂TiO₅. Bei Zugabe von Nb₂O₅ stieg die Löslichkeit von Al₂O₃ ebenfalls. Die Dichte einer bei 1426 °C getemperten Rutilprobe mit 1.6% Al₂O₃ betrug 4.199 g cm⁻³ (reiner Rutil: 4.202 g cm⁻³). Diese Ergebnisse lassen sich mit einem Lösungsmodell vereinbaren, bei dem Al³⁺ und O²⁻ im Verhältnis 1 : 2 auf Rutil-Gitterplätzen eingebaut werden und die überschüssigen Al³⁺-Ionen Zwischen-gitterplätze besetzen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wurden die Lösungsenthalpien 35 kcal mol⁻¹ für Al₂TiO₅ und 100 kcal mol⁻¹ für Al₂O₃ ermittelt. Daraus errechnet sich für die Bildungsenthalpie von Al₂TiO₅ in der Nähe von 1240 °C der Wert –599 kcal mol⁻¹. / J. physic. Chem. 73, 2156 (1969) / -Hz. [Rd 97]