

durch die Verlängerung des C-C-Abstandes $R_{v,\mu}$ im Komplex erklären. Für JAA' versagt diese Korrelation jedoch. Demnach müssen andere Faktoren wie Änderungen der Valenz- und Diederwinkel sowie ein Substituenten-Effekt der Fe(CO)₃-Gruppe wirksam sein. Die von cyclischen Olefinen bekannte Abhängigkeit der ³J-Werte von der Ringgröße bestätigt sich in den Komplexen.

In (3) zeigen die ³J-Werte im sechsgliedrigen Ring eine beträchtlich größere Alternation als im Benzo-cyclobuten ($J_{AB} = 8.61$, $J_{AA'} = 6.77$ gegenüber $J_{AB} = 7.36$, $J_{AA'} = 7.78$ Hz), in dem etwa vergleichbare Spannungseffekte vorliegen. Es kann danach auf eine partielle Fixierung der Bindung im sechsgliedrigen Ring von (3) geschlossen werden. Auch die Beträge der weitreichenden Kopplungskonstanten ($J_{AB'} = 0.68$, $J_{BB'} = 1.57$ Hz) unterstützen diese Deutung. Dagegen führt in dem von H. Klose analysierten Fe(CO)₃-Komplex des Anthracens^[2] die Komplexbildung offenbar zur Isolierung eines Diensystems. Die NMR-Parameter im nicht komplexierten Molekülteil ähneln denen im Naphthalin.

Der von W. Bleck analysierte Norcaradien-Komplex (4)^[3] zeigt „normale“ Werte für die H,H-Kopplungskonstanten, die den Liganden als Olefin ausweisen. Dagegen liegen im entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplex offenbar besondere Bindungsverhältnisse vor, da hier auch der dreigliedrige Ring an der Komplexbildung teilhaben muß.

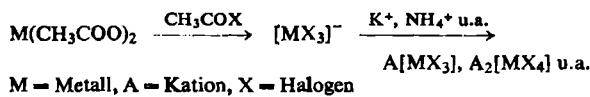
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Günther und Dr. R. Wenzl
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

- [1] J. B. Pawliczek u. H. Günther, Tetrahedron, im Druck.
- [2] H. Klose u. H. Günther, unveröffentlicht.
- [3] W. Bleck, Dissertation, Universität Köln 1969.

Zur homogenen Fällung von Halogenometallaten aus wasserfreier Essigsäure

Von H. D. Hardt (Vortr.), M. Fleischer und G. Streit^[*]

Zahlreiche Schwermetalle lassen sich aus Eisessiglösungen z. B. nach



als Halogenometallate fallen, wobei eine konduktometrische Kontrolle es erlaubt, die Bedingungen für aufeinanderfolgende Fällungen und/oder heterogene Umwandlungen der Primärfällung festzulegen. Aus Lösungen von Trichlorcobaltat(II) fällt beispielsweise zuerst $\text{NR}_4[\text{CoCl}_3]$, R = CH₃, welches sich auf weiteren NR_4^+ -Zusatz umwandelt zu $(\text{NR}_4)_2[\text{CoCl}_4]$ (beide Verbindungen mit tetraedrischem Kristallfeld).

Die Fällung mit Ammoniumionen liefert hingegen nach einer Primärfällung von $\text{NH}_4[\text{CoCl}_3]$ (blau, oktaedrisches Kristallfeld, hexagonal: a = 6.97 Å, c = 6.02 Å) sofort das Pentachlorocobaltat, dessen tetraedrische Koordination sich aus dem Remissionsspektrum ableitet und das daher sinnvoll als $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{Cl}^-$ zu schreiben wäre. Es zerfällt sich thermisch bei 150 °C zu $\text{NH}_4[\text{CoCl}_3]$, das bei 205 °C in CoCl_2 übergeht.

Das Verfahren gestattet die Darstellung thermisch labiler Doppelsalze und liefert z. B. das farblose Tetramethylammonium-trichlorochromat(II), $\text{NR}_4[\text{CrCl}_3]$.

Ohne den Alkalizusatz werden im allgemeinen Essigsäuresolvate der entsprechenden Halogenide, z. B. $\text{CoCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$ und $\text{CrCl}_2 \cdot \frac{3}{2}\text{CH}_3\text{COOH}$ erhalten, wobei im Falle der Chrom(II)-halogenide das dimere, mit $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ strukturell identische Solvat $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ entsteht^[1].

Während das Chlorochromat(III)-Ion in Essigsäurelösung eine charakteristische Aufspaltung seines ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}-Übergangs zeigt, die auf eine C_{4v}-Symmetrie hinweist, fehlt diese Aufspaltung bei den Remissionsspektren der aus solchen Lösungen gefällten Pentahalogenochromate(III), z. B. $(\text{NR}_4)_2[\text{CrCl}_3] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Ihre Struktur sollte daher durch nahezu reguläre oktaedrische Kristallfelder und wahrscheinlich durch verkettete [CrX₆]-Einheiten gekennzeichnet sein.

Durch Vergleich der Debyeogramme der Primärfällungen im Reaktionsmedium mit denen der trockenen Proben kann entschieden werden, ob Essigsäuresolvate auftreten oder nicht. Während die Alkalimetallhalogenometallate (z. B. $\text{K}[\text{CoCl}_3]$, $\text{NH}_4[\text{CoCl}_3]$, $\text{NH}_4^+ \cdot (\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{Cl}^-$) im allgemeinen solvatfrei ausfallen, treten Essigsäuresolvate der Pentahalogenochromate(III) auf, wenn sie als Salze organischer Stickstoffbasen gefällt werden. Die bei 500–550 nm liegende Absorption des ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}-Übergangs erfährt eine systematische Rotverschiebung in Abhängigkeit vom Kation in der Reihe $\text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ = (\text{NR}_4)^+$.

[*] Prof. Dr. H. D. Hardt, M. Fleischer und G. Streit
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] H. D. Hardt u. G. Streit, Naturwissenschaften 55, 443 (1968).

Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe aus Extrakten und Destillaten bituminöser Schiefer

Von W. Heller^[*]

Der Posidonienschiefers Schwabens hat immer wieder das Interesse wegen seines wenn auch geringen Bitumengehalts erregt: kommt es doch häufig an Stellen, an denen das Schiefermaterial oberflächennah ansteht, zu kleinen Schmelzbränden, wenn auf den Feldern Feuer entfacht werden. Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung der Zusammensetzung der bituminösen Substanz bieten. Es wurden die Fette [Triglyceride (Neutralfette), Fettsäureester und freie Fettsäuren] und Kohlenwasserstoffe erfaßt. Die Fettsäuren liegen auch im schonend extrahierten Bitumen im wesentlichen als freie Fettsäuren vor, jedoch nur in sehr geringer Menge. Es kommen aber auch Triglyceride vor, die über Neutralfettbestimmungsmethoden nachgewiesen wurden. Es handelt sich hier vornehmlich um C₄- bis C₈-Fettsäuren; Ester langkettiger Fettsäuren fehlen. Zum Nachweis der einzelnen Fettfraktionen sind Mikromethoden erforderlich.

Die Gaschromatogramme der Posidonienschiefereextrakte lassen deutlich erkennen, daß C₁₅- und C_{17-n}-Kohlenwasserstoffe überwiegen. Diese lassen sich mit Sicherheit auf die entsprechenden physiologisch wichtigen Fettsäuren, die im Sediment decarboxyliert wurden, zurückführen. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man bei der gaschromatographischen Untersuchung mancher Erdöle. Auffällig ist noch das hohe C₅-Signal. Es dürfte sich mit hinreichender Wahrscheinlichkeit auf Kohlenhydrate zurückführen lassen.

Bei den Aromaten finden sich sowohl Benzol und seine Derivate, insbesondere Toluol, als auch mehrkernige Aromaten, u. a. Anthracen, Benzpyren, Phenanthren und Pyren. Mengenmäßig treten die Aromaten jedoch erheblich gegenüber den n-Kohlenwasserstoffen zurück.

[*] Dr. W. Heller
Chirurgische Klinik der Universität
74 Tübingen, Calwer Straße 7

Über Eigenschaften der Si-Si-Bindung

Von E. Hengge^[*]

Die Si—Si-Bindung ist bekanntlich nicht imstande, Doppelbindungen mit p-Orbitalen zu bilden. Dies entspricht dem Verhalten anderer Elemente mit der Hauptquantenzahl n = 3 und > 3. Bindungsverstärkungen über (p → d)π-Bindungen, wie sie bei Phosphor, Schwefel, Chlor u. a. vorkommen, sind mangels Elektronen beim Silicium nicht möglich.

Trotzdem zeigen sich Unterschiede in der Bindungsstärke der Si—Si-Bindung in Abhängigkeit von den Substituenten. Die Kraftkonstante f_{SiSi} nimmt bei den Hexahalogendisilanen in der Reihe vom Jod zum Chlor stark zu. In einer Reihe gemischt substituierter Disilan-Derivate (Methyl-chlor-, Methyl-methoxy- und Methyl-dimethylamino-disilane) zeigt sich ebenfalls der große Einfluß der Substituenten auf die Si-Si-Kraftkonstante, und zwar in folgender Reihe:



Daraus ist deutlich zu ersehen, daß sich die Si—Si-Bindung um so mehr verstärkt, je höher die Elektronendichte am Silicium wird, was annehmen läßt, daß die zusätzlichen Bindungsanteile durch diese erhöhte Elektronendichte, vermutlich unter Beteiligung von d-Zuständen, zustandekommt.

Verschiebungen im UV-Spektrum sind dagegen im Sinne dieser Reihe nicht exakt nachweisbar. Bathochrome Verschiebungen treten vorzugsweise bei asymmetrischer Substitution ein.

Vergleichbare Effekte zeigen sich auch bei cyclischen Silanen. Bei mehreren Derivaten des Cyclopentasilans (Phenyl-, Methyl-, Methoxy-, Jod- und Butylderivaten, auch gemischt substituierten) wurden keine wesentlichen Verschiebungen im UV-Spektrum festgestellt. Ähnlich wie es jedoch bei kettenförmigen Silanen zu einer starken bathochromen Verschiebung mit steigender Kettenlänge kommt, treten bei Polykondensation von Ringen bathochrome Verschiebungen bis ins Sichtbare auf.

Die chemischen Eigenschaften der Si—Si-Bindung ändern sich ebenfalls mit der Bindungsstärke, obwohl dabei natürlich zusätzliche Einflüsse aus der Art der Reaktion zu berücksichtigen sind. So reagiert die Si—Si-Bindung mit Grignard-Reagentien vorzugsweise nur dann, wenn eine asymmetrische Belastung der Bindung vorliegt, wenn Ringspannung auftritt oder wenn noch zusätzliche Halogenatome am Si vorhanden sind.

[*] Prof. Dr. E. Hengge

Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Aktivierungsanalyse von Bor und einigen Elementen der seltenen Erden über die prompte γ -Strahlung nach dem Neutroneneinfang

Von R. Henkelmann (Vortr.) und H.-J. Born [*]

Die prompten γ -Quanten werden 10^{-14} bis 10^{-12} Sekunden nach dem Neutroneneinfang aus dem angeregten Zustand des Zwischenkerns emittiert, wobei die Bindungsenergie des Neutrons (6–8 MeV) frei wird. Der Übergang in den Grundzustand verläuft im allgemeinen über zahlreiche Zwischenzustände, so daß sehr komplexe γ -Spektren entstehen.

Die prompte γ -Strahlung läßt sich hauptsächlich für makroskopische Analysen ausnutzen; sie ist für Spurenbestimmungen nur weniger Elemente geeignet. Die Methode wird mit Vorteil für den Nachweis solcher Elemente verwendet, bei denen eine Bestimmung durch Messung der (n,γ) -Reaktionsprodukte schwierig ist, weil entweder kein geeignetes γ -Spektrum existiert oder weil die betreffenden Halbwertszeiten zu extreme Werte besitzen. Die Methode ist abhängig von dem zur Verfügung stehenden thermischen Neutronenfluß und den Reaktionsquerschnitten der untersuchten Isotopen. Oftmals bildet das Isotop mit dem höchsten Wirkungsquerschnitt und einer hohen Häufigkeit ein stabiles Reaktionsprodukt (B, Cd, Sm, Gd, Se etc.).

Da die Spektren sehr linienreich sind, wird ein planarer, 13 cm³ großer Ge(Li)-Kristall zusammen mit einem 1600-Kanal-Impulshöhenanalysator zur Aufnahme der γ -Spektren verwendet. Die Auflösung des Detektors liegt für die 661.6-keV-Linie des ^{137}Cs bei 4.2 keV. Wegen der geringen Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für hochenergetische γ -Quanten werden nur die Spektren im Bereich von 0–1 MeV zur Analyse aufgenommen.

Es wurden die γ -Spektren von 20 Elementen gemessen, und daraus wurden die Erfassungsgrenzen für diese Elemente berechnet und experimentell nachgeprüft. Bei dem zur Verfügung stehenden Neutronenfluß von $1.5 \cdot 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ liegt die Nachweisgrenze für die Elemente B, Cd, Eu, Gd und Sm bei ca. 1 µg, für die Elemente Dy, Er, Hg, In und Sc bei ca. 10 µg, für alle anderen untersuchten Elemente darüber. Mit dieser Methode können Lanthanoide in Mineralien und Bor in Metallen bestimmt werden.

[*] R. Henkelmann und Prof. Dr. H.-J. Born

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

Komplexbildung ungesättigter Nitrile mit Carbonylmethall-Verbindungen

Von M. Herberhold (Vortr.) und H. Brabetz [*]

Cyanolefine lassen sich in Lösung an das photolytisch ($\lambda > 300 \text{ nm}$) aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ entstehende Komplexfragment $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ anlagern. Dabei hängt es sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch von den sterischen Gegebenheiten an der C=C-Doppelbindung ab, ob das Cyanolefin über das olefinische π -System [wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$] oder über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Cyangruppe [wie in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_5)$] koordiniert wird.

Direkte Bestrahlung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von Acrylnitril^[1] oder Crotonitril in Benzol/Hexan führt überwiegend zu π -Komplexbildung, während in THF bei der Verdrängung des Ätherliganden in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$ durch das Nitril bevorzugte Koordination über die Cyangruppe beobachtet wird. Zimtsäurenitrit und Fumarsäuredinitril bilden intensiv rote „Nitrilkomplexe“; in beiden Fällen weist die Kopplungskonstante der olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf eine freie *trans*-Doppelbindung hin: $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{CH}'=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)$, $\tau = 5.47$ (C_5H_5 -Protonen/s), 2.64 (1 H/d), 3.81 (1 H'/d), $J_{\text{H},\text{H}'} = 16 \text{ Hz}$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN})$, $\tau = 5.39$ (C_5H_5 -Protonen/s), 3.48 und 3.64 (2 H/AB-System mit Zentrum bei $\tau = 3.56$) $J_{\text{A},\text{B}} = 16.5 \text{ Hz}$; Messung in $[\text{D}_6]$ -Aceton. Tetracyanäthylen (TCNE) tritt dagegen als π -gebundenes Olefin in den Komplex ein.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ -Verbindungen mit π -gebundenen Cyanolefinen (L) zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $[\text{D}_6]$ -Aceton) eine von der Zahl der Cyangruppen abhängige Verschiebung des Cyclopentadienylprotonensignals nach niedrigerer Feldstärke: $\tau(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.35$ (L = C_2H_4), 5.10 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$), 5.17 und 5.19 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$), 4.84 ($\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$), 4.48 (TCNE).

Zwischen der Kraftkonstante $k(\text{C}\equiv\text{O})$ der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungen^[2] im IR-Spektrum und der Lage des C_5H_5 -Protonensignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht eine in erster Näherung lineare Beziehung. — Wenn das Cyanolefin über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom der Nitrilgruppe koordiniert wird, erscheint das C_5H_5 -Protonensignal stets im Bereich $\tau \approx 5.35$ –5.50, der auch für Komplexe des *p*-substituierten Benzonitrils vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Z})$ charakteristisch ist (Z = CH_3O , CH_3 , H, CN, NO₂).

In Verbindungen wie (TCNE)Cr(CO)₅^[3] behält das koordinativ gebundene Cyanolefin seinen Charakter als π -Säure teilweise bei. Dies steht mit der Annahme in Einklang, daß es sich um echte π -Olefinkomplexe handelt.

[*] Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. H. Brabetz
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] M. L. Ziegler u. R. K. Sheline, Inorg. Chem. 4, 1230 (1965).

[2] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. 84, 4432 (1962).

[3] M. Herberhold, Angew. Chem. 80, 314 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 305 (1968).