

durch die Verlängerung des C—C-Abstandes $R_{v,\mu}$ im Komplex erklären. Für $J_{AA'}$ versagt diese Korrelation jedoch. Demnach müssen andere Faktoren wie Änderungen der Valenz- und Diederwinkel sowie ein Substituenten-Effekt der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -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.

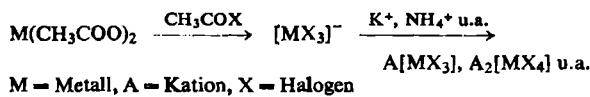
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Günther und Dr. R. Wenzl
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

- [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 fällen, 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 = CH_3 , 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 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ -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 $[\text{CrX}_6]$ -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 $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ -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 C_4 - bis C_8 -Fettsäuren; Ester langkettiger Fettsäuren fehlen. Zum Nachweis der einzelnen Fettfraktionen sind Mikromethoden erforderlich.

Die Gaschromatogramme der Posidonienschiefereextrakte lassen deutlich erkennen, daß C_{15} - 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 C_5 -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 ($p \rightarrow d$)- π -Bindungen, wie sie bei Phosphor, Schwefel, Chlor u. a. vorkommen, sind mangels Elektronen beim Silicium nicht möglich.