

238. Franz Fehér, Ingeborg von Wilucki*) und Gottfried Dost):
Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate,
VII. Mitteil.***): Über die Kristallstruktur des Lithiumperoxyds, Li_2O_2**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln]

(Eingegangen am 12. September 1953)

Röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen ergeben für das Li_2O_2 eine hexagonale Elementarzelle mit den Dimensionen $a=6.305 \text{ \AA}$, $c=7.710 \text{ \AA}$, $a/c=0.8197$ und der Besetzung $Z=8$. Von der Raumbeanspruchung der einzelnen Ionen ausgehend, wird eine in den Raumgruppen $C_3(1)$ und $C_{3h}(1)$ realisierbare Struktur angenommen, welche durch eingehende Intensitätsdiskussion voll bestätigt werden kann. Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten wird verbessert, wenn für die $\text{O}_2^{\ominus\ominus}$ -Gruppe zusätzlich zu den bisher angenommenen zwei Streuzentren noch ein weiteres in der Mitte der Verbindungslinie, entsprechend dem gemeinsamen Elektronenpaar der beiden Sauerstoffe, eingeführt wird. In der ermittelten Struktur bilden die Peroxyd-Ionen und die Lithium-Ionen zwei ineinandergestellte hexagonal dichteste Kugelpackungen. Die Struktur ist auf keine der bisher bekannten Strukturtypen zurückzuführen.

Die Alkalimetalle bilden drei Reihen von Peroxyden der Zusammensetzung Me_2O_2 , Me_2O_3 und MeO_2 . Während die anomalen Peroxyde von Kassatochkin¹⁾ und Klemm²⁾ eingehend untersucht und in ihrer Struktur aufgeklärt worden sind, liegen über die normalen Peroxyde des Typus Me_2O_2 noch keine abschließenden Kristallstruktur-Untersuchungen vor³⁾. Der Grund hierfür liegt zum Teil darin, daß bei allen Darstellungsverfahren nur feinpulvrige Präparate anfallen, die für Einkristalluntersuchungen ungeeignet sind. Da bisher auch optische Beobachtungen fehlten, schien eine eingehende Diskussion allein auf der Grundlage von Debye-Aufnahmen experimentell nicht hinreichend gesichert zu sein.

Wir haben deshalb versucht, zunächst im Falle eines Vertreters dieser Verbindungsklasse, des Lithiumperoxyds, das experimentelle Material in verschiedener Richtung zu erweitern. Dabei gelang durch mikroskopische Untersuchung sorgfältig dargestellter Präparate die direkte Bestimmung des Kristallsystems. Nachdem auf diese Weise eine wesentliche Stütze für die Indizierung des Debyeogramms gewonnen war, wurde auf der vorhandenen Grundlage eine eingehende Diskussion der Punktlagen und der Gitterstruktur des Lithiumperoxyds durchgeführt in der Absicht, im Anschluß an frühere Untersuchungen⁴⁾ über die Kristallstruktur des Wasserstoffperoxyds einen ersten Beitrag zur Frage nach der Struktur und Raumchemie der normalen Alkali-peroxyde zu liefern.

*) Diplomarbeit Dresden, 1941. **) Dissertat. Göttingen, 1948.

***) VI. Mitteil.: F. Fehér u. E. Heuer, *Angew. Chem.* **62**, 162 [1950].

1) W. Kassatochkin u. W. Kotow, *J. chem. Physics* **4**, 458 [1936].

2) W. Klemm u. Mitarbb., *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 97 [1939]; **242**, 201 [1939].

3) Siehe nur die vorläufige Mitteilung von F. Fehér, *Angew. Chem.* **51**, 497 [1938].

4) F. Fehér u. F. Klötzer, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **41**, 850 [1935], **43**, 822 [1937].

Darstellung des Lithiumperoxyds

Das Peroxyd wurde zunächst nach der Methode von de Forcrand⁵⁾ durch mehr-tägiges Entwässern des Hydrates $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾ über Diphosphorperoxyd i. Hochvak. dargestellt. Es zeigte sich jedoch, daß die auf diese Weise erhaltenen Produkte etwas zu wenig aktiven Sauerstoff enthalten.

Bessere Präparate konnten nach Pierron⁷⁾ durch Fällung einer alkoholischen Lithiumhydroxyd-Lösung mit Perhydrol gewonnen werden. Im einzelnen arbeiteten wir wie folgt:

In einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wird durch längeres Kochen von Lithiumhydroxyd in 96-proz., vergälltem Alkohol eine gesättigte alkoholische LiOH-Lösung hergestellt. Nachdem vom Ungelösten durch einen Heißwasser-Trichter abfiltriert ist, bestimmt man in einem kleinen Teil der Lösung den Gehalt an Lithiumhydroxyd durch acidimetrische Titration (5000 cem Lösung enthalten etwa 10 g LiOH). In die siedende Flüssigkeit wird dann durch den Rückflußkühler die ber. Menge 30-proz. H_2O_2 (Perhydrol) zugegeben, wobei augenblicklich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Nach 30 Min. langem Kochen wird die Flüssigkeit abdekantiert und der Niederschlag erneut 30 Min. mit 5000 cem frischem, 96-proz. Alkohol aufgeköcht. Darauf wird abgenutscht, gründlich mit Alkohol ausgewaschen und über Nacht im Exsiccator über Diphosphorperoxyd getrocknet.

Die so erhaltenen Präparate zeigten bei einer größeren Zahl von Darstellungsversuchen stets die für Li_2O_2 zu erwartende analytische Zusammensetzung⁸⁾ (Ber. Li_2O 65.1%; O_{aktiv} 34.9%. Gef. Li_2O 64.9%; O_{aktiv} 34.7%).

Die Dichte des Lithiumperoxyds wurde pyknometrisch unter Toluol⁹⁾ zu $D^{20} = 2.297$ bestimmt.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um durch Variierung der angegebenen Darstellungsbedingungen zu einem für Einkristallaufnahmen geeigneten, gröberkristallinen Material zu gelangen. Die normale Methode der Kristallzüchtung — das Umlösen aus einem geeigneten Lösungsmittel unter langsamer Abkühlung der gesättigten Lösung — ist im Fall des Lithiumperoxyds nicht anwendbar, da keine indifferente Substanz mit hinreichenden Lösungseigenschaften gefunden werden konnte. Das Lithiumperoxyd löst sich zwar etwas in 96-proz. Äthanol, ist daraus aber stets nur in sehr feinkristalliner Form wieder erhältlich. Auch die Behandlung mit Alkohol unter Druck im Autoklaven führte nicht zur Ausbildung größerer Kristalle. Schließlich gelang die Herstellung makroskopisch kristalliner Produkte durch Einbringen des Fällungsgefäßes in einen Thermostaten von 75° und sehr langsame Abkühlung der Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 5 bis 7 Tagen. Die so gewonnenen Präparate zeigten im Unterschied zu dem gewöhnlichen feinpulvrigen Material hellgelbe Farbe. Sie enthielten Kristalle bis zu 0.3 mm Durchmesser, die aber im allgemeinen stark miteinander verwachsen waren und keine besondere Form erkennen ließen. In einigen Fällen konnten kleine Blättchen isoliert werden. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Berührung war jedoch so groß, daß sie nicht ohne Beschädigung auf den Kristallträger des Goniometers aufgebracht werden konnten. Es ist trotz mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen bisher in keinem Fall gelungen, besser ausgebildete und vor allem widerstandsfähigere Einkristalle von Lithiumperoxyd herzustellen.

⁵⁾ M. de Forcrand, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 180, 1465 [1900].

⁶⁾ de Forcrand gibt für dieses Hydrat die Formel $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ an. Die röntgenographische Untersuchung zeigt jedoch eindeutig, daß als definierte Verbindung allein das Dihydrat auftritt und Produkte geringeren Trocknungsgrades das überschüssige Wasser nur physikalisch adsorbtiv gebunden enthalten; siehe in Übereinstimmung damit auch die Ergebnisse von A. J. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 74, 3762 [1952].

⁷⁾ P. Pierron, Bull. Soc. chim. France 6, 235 [1939].

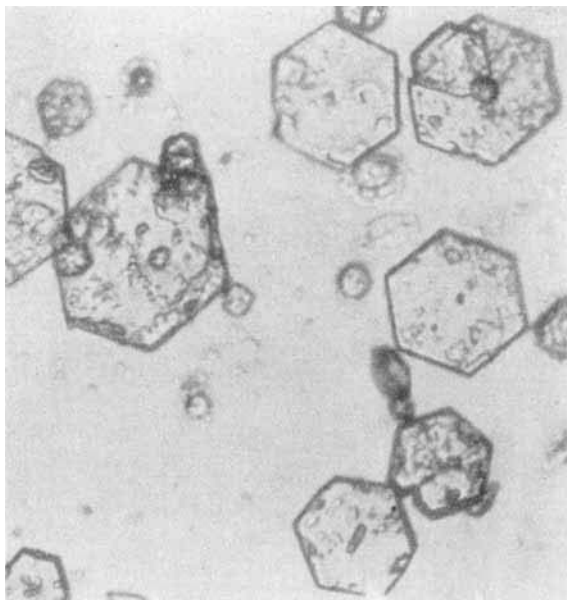
⁸⁾ Bestimmung des Alkaligehaltes durch Eintragen der Substanz in Wasser, Verkohlen des Wasserstoffperoxyds und Titration mit 0.1 n Säure gegen Methylorange; Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach Lösen in kaltem Wasser und Ansäuern durch Titration mit 0.1 n Kaliumpermanganat. ⁹⁾ Über Natrium getrocknet und abdestilliert.

Kristallstrukturbestimmung

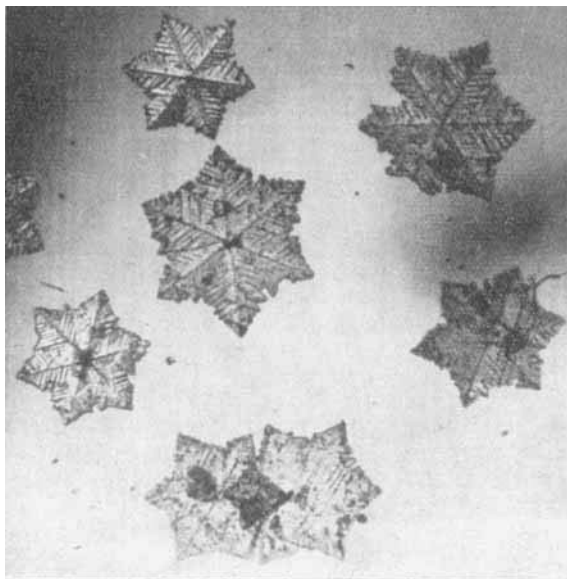
Zur Aufnahme des Debye-Scherrer-Diagramms wurden feinpulvrige Lithiumperoxyd-Präparate unter gewöhnlichen Bedingungen in Markröhrchen gefüllt und 2 Stdn. mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 35 kV und 10–12 mA be-
lichtet.

Über einen ersten Versuch, das Debyeogramm des Lithiumperoxyds in Analogie zum Wasserstoffperoxyd⁴⁾ im tetragonalen System zu indizieren, wurde seiner Zeit von Fehér³⁾ berichtet. Weitere Untersuchungen ergaben aber, daß eine Indizierung auch im hexagonalen Kristallsystem möglich war. Die Entscheidung brachte die mikroskopische Betrachtung von feinkristallinem Lithiumperoxyd bei 750facher Vergrößerung. Dabei zeigte sich deutlich, daß die Kristalle hexagonale Symmetrie besitzen.

In Abbild. 1 ist die Mikroaufnahme eines Präparates, das durch tropfenweise Zugabe des Wasserstoffperoxyds ausgefällt worden ist, wiedergegeben. Die regelmäßig ausgebildeten Sechsecke sind in großer Zahl zu beobachten. Bei rascher Fällung entstehen an Stelle von Einzelkriställchen Skelettkristalle von ebenfalls hexagonaler Symmetrie, wie Abbild. 2 erkennen läßt. Den gleichen Befund ergab die Untersuchung der Präparate unter dem Polarisationsmikroskop.



Abbild. 1. Lithiumperoxyd-Kristalle, tropfenweise gefällt. Vergrößerung 750fach



Abbild. 2. Lithiumperoxyd-Kristalle, rasch gefällt. Vergrößerung 750fach

Auf Grund dieser Ergebnisse mußte die frühere tetragonale Indizierung des Li_2O_2 -Debyeogramms zugunsten einer Indizierung im hexagonalen Kristallsystem fallen gelassen werden. Tafel 1 gibt eine Zusammenstellung der gemessenen und berechneten ϑ -Werte mit den zugehörigen Indizes¹⁰⁾.

Als Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle ergeben sich

$$a = 6.305 \text{ \AA} \quad c = 7.710 \text{ \AA} \quad a/c = 0.8197$$

Die Anzahl der Moleküle beträgt auf Grund der gemessenen Dichte $Z = 8$.

Tafel 1. Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahme

Lfd. Nr.	Intensität	gemessen	berechnet	Index
1	m.	11° 30'	11° 31'	002
2	m. st.	16° 18'	16° 19'	020
3	s. st.	17° 18'	17° 21'	021
4	m.	20° 12'	20° 10'	022
5	s. s.	23° 24'	23° 30'	004
6	m.	24° 12'	24° 15'	023
7	st.	29° 12'	29° 9'	220
			29° 14'	024
8	s.	31° 42'	31° 42'	222
9	m. st.	35° 00'	35° 14'	223
			34° 50'	041
10	s.	36° 36'	36° 38'	042
			36° 48'	006
11	s.	39° 24'	39° 24'	043
12	s. s.	43° 42'	43° 42'	044
13	m.	48° 54'	48° 50'	045
			48° 45'	241
14	m.	50° 48'	50° 35'	226
15	s.	53° 30'	53° 26'	243
16	m.	57° 48'	57° 46'	244
			57° 31'	060
17	s.	64° 12'	64° 46'	603
18	s.	70° 00'	70° 56'	162
			69° 22'	228
19	s.	71° 18'	72° 58'	246
20	s.	77° 48'	78° 14'	441
21	s.	78° 00'	78° 13'	408

Eine Statistik der Interferenzen ergibt als Translationsgruppe die primitive. Tafel 1 läßt erkennen, daß keinerlei allgemeine Auslöschungen vorhanden sind, die einen Hinweis auf eine bestimmte Raumgruppe geben könnten. Lediglich die rhomboedrischen Raumgruppen scheiden wegen Durchbrechung der für sie geltenden Auslöschungsbedingung

$$h + k + l = 3n$$

aus. Unter den übrigen in Betracht kommenden Raumgruppen¹¹⁾ $C_3(1)$; $C_{3i}(1)$; $C_{3v}(1,2,3,4)$; $D_3(1,2)$; $D_{3d}(1,2,3,4)$; $C_{3h}(1)$; $C_6(1,6)$; $C_{6h}(1,2)$; $D_{3h}(1,2,3,4)$; $C_{6v}(1,2,3,4)$; $D_6(1,6)$; $D_{6h}(1,2,3,4)$ kann an Hand des vorliegenden experimentellen Materials keine weitere

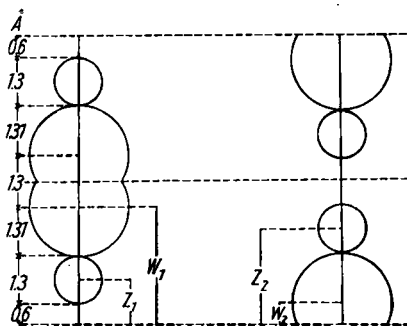
¹⁰⁾ Für die Auswertung nach dem graphischen Verfahren von Hull-Davy wurden die von Fehér berechneten Kurvenscharen verwendet, bei denen von vornherein alle Schieberstellungen ausscheiden, die mit der Dichte der Substanz nicht vereinbar sind (siehe bei F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 369 [1941]).

¹¹⁾ Siehe „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Gebr. Bornträger, Berlin 1935.

Einschränkung vorgenommen werden. Die Diskussion der Punktlagen ist deshalb nicht auf dem Wege über die Ermittlung der Raumgruppe möglich. Sie muß vielmehr in Analogie zu anderen kristallographischen Untersuchungen unter Berücksichtigung der Größe von Z und der Raumbeanspruchung der einzelnen Ionen durchgeführt werden. Es gilt also, aus der Vielzahl der in den angegebenen Raumgruppen möglichen Punktanordnungen eine herauszufinden, die unter Berücksichtigung der Raumerfüllung der beiden Ionensorten eine Verteilung von 8 Li_2O_2 -Molekülen auf den Elementarkörper gestattet. Sodann muß versucht werden, mit Hilfe der Intensitätsbetrachtung eine weitere Stütze für die so angenommene Struktur zu erbringen.

Eine eingehende Untersuchung der in den angegebenen Raumgruppen vorhandenen Punktlagen ergibt, daß in den Raumgruppen $C_3(1)$ und $C_{3h}(1)$ eine plausible geometrische Anordnung der 8 Li_2O_2 -Moleküle pro Elementarzelle möglich ist. Auf eine ausführliche Wiedergabe der diesbezüglichen umfangreichen Überlegungen muß an dieser Stelle verzichtet werden. Beide Anordnungen sind hinsichtlich der Atomlagen vollkommen identisch.

Das Wesentliche dieser in $C_3(1)$ und $C_{3h}(1)$ realisierbaren Atomanordnung besteht darin, daß die Lithium- und die Peroxyd-Ionen auf Gittergraden in der c -Richtung liegen. Die Elementarzelle ist dabei aus zwei verschiedenen Arten dieser Gittergraden aufgebaut, wie Abbild. 3 erkennen läßt.



Abbild. 3. Gittergraden der Lithiumperoxyd-Zelle

Zur Erzeugung dieser Struktur stehen in der Raumgruppe $C_{3h}(1)$ für die 8 Li_2O_2 -Moleküle pro Zelle folgende Punktlagen zur Verfügung¹²⁾:

- 2: (g) OOz ; $OO\bar{z}$
- 2: (i) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$
- 6: (l) xyz ; $y, x-y, z$; $y-x, x, z$; $xy\bar{z}$; $\bar{y}, x-y, \bar{z}$; $y-x, x, \bar{z}$

Die Raumbeanspruchung der beiden Ionensorten verlangt dabei sofort die Festlegung der Parameter x und y in der Punktlage 6 (l). Im einzelnen haben die 16 Lithium- und die 16 Sauerstoffionen folgende Koordinaten, wobei 6 (l) zweifach besetzt ist:

Lithium	Sauerstoff
2: (g) OOz_1 ; $OO\bar{z}_1$	2: (g) OOw_1 ; $OO\bar{w}_1$
2: (i) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z_2$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}_2$	2: (i) $\frac{2}{3} \frac{1}{3} w_2$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{w}_2$
6: (l) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_1$; $-\frac{1}{2} Oz_1$; $O - \frac{1}{2} \bar{z}_1$	6: (l) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} w_1$; $-\frac{1}{2} Ow_1$; $O - \frac{1}{2} \bar{w}_1$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{z}_1$; $-\frac{1}{2} O\bar{z}_1$; $O - \frac{1}{2} z_1$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{w}_1$; $-\frac{1}{2} O\bar{w}_1$; $O - \frac{1}{2} w_1$
6: (l) $\frac{1}{6} \frac{5}{6} z_2$; $-\frac{5}{6} - \frac{4}{6} z_2$; $\frac{4}{6} - \frac{1}{6} z_2$	6: (l) $\frac{1}{6} \frac{5}{6} w_2$; $-\frac{5}{6} - \frac{4}{6} w_2$; $\frac{4}{6} - \frac{1}{6} w_2$
$\frac{1}{6} \frac{5}{6} \bar{z}_2$; $-\frac{5}{6} - \frac{4}{6} \bar{z}_2$; $\frac{4}{6} - \frac{1}{6} \bar{z}_2$	$\frac{1}{6} \frac{5}{6} \bar{w}_2$; $-\frac{5}{6} - \frac{4}{6} \bar{w}_2$; $\frac{4}{6} - \frac{1}{6} \bar{w}_2$

¹²⁾ „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“, Gebr. Bornträger, Berlin 1935, S. 266.

In diesen Punktlagen sind noch die vier Parameter z_1, z_2, w_1 und w_2 variierbar. Diese können jedoch nicht unabhängig voneinander gewählt werden, sondern sind auf Grund geometrischer Beziehungen (s. Abbild. 3) jeweils paarweise miteinander verknüpft:

$$z_1 + z_2 = \frac{1}{2} \quad w_1 + w_2 = \frac{1}{2}$$

Zur Beschreibung der Struktur ist also nur die Festlegung von z_1 und w_1 erforderlich.

Bevor die Werte dieser Parameter näher angegeben werden, sei auf das allgemeine Verhalten der Strukturamplitude hingewiesen, das für die angenommene Besetzung der Elementarzelle folgende spezielle Auslöschungen fordert:

- a) 00l nur mit $l = 2n$ vorhanden
- b) 0hl „ „ $h = 2n$ „
- c) h00 „ „ $h = 2n$ „
- d) kh1 „ „ $h = 2n$ „
- e) hk0 nur für $h = k$ mit $h = 2n$ vorhanden.

Ein Vergleich mit Tafel I zeigt, daß diese Auslöschungen im Experiment mit aller Schärfe erfüllt sind. Zum Beispiel wird keiner der folgenden Reflexe, die im niedrigen ϑ -Gebiet liegen und sonst mit z.Tl. erheblicher Intensität auftreten müßten, beobachtet: 001, 003, 010, 011, 012, 100, 110, 120, 110, 111, 112, 121 usw. Diese sehr befriedigende Wiedergabe der Interferenzen mit der Intensität Null gibt der angenommenen Gitterstruktur bereits ohne detaillierte Intensitätsdiskussion eine hohe Wahrscheinlichkeit.

Zur Bestimmung der Parameterwerte z_1 und w_1 wurden die Intensitäten aller auftretenden Reflexe aus den speziellen Punktlagen mit Hilfe der Formel

$$I = k \cdot H \cdot S^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}$$

berechnet. Der Zahlenwert der Proportionalitätskonstante k ist dabei üblicherweise so gewählt worden, daß die Intensität des stärksten Reflexes den Wert $J = 100$ ergibt. Der Wärmefaktor wurde fortgelassen, da die zu seiner Berechnung erforderlichen experimentellen Unterlagen fehlen und der Einfluß auf die Intensitäten nicht allzu groß sein dürfte.

Für die Variierung von z_1 und w_1 standen von vornherein nur zwei enge Wertebereiche zur Diskussion, da — wie aus Abbild. 3 ersichtlich ist — w_2 (und damit auch w_1) unmittelbar durch den Sauerstoff-Sauerstoff = Abstand (d_{0-0}) der Peroxyd-Gruppe gegeben ist:

$$w_2 = \frac{d_{0-0}}{2c} \quad w_1 = \frac{1}{2} - \frac{d_{0-0}}{2c}$$

z_1 hängt in ähnlicher Weise mit dem Radius des Lithium- und des zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ions nach folgender Beziehung zusammen:

$$z_2 = \frac{1}{c} \left(\frac{d_{0-0}}{2} + r_{O^{\ominus\ominus}} + r_{Li^{\oplus}} \right) \quad z_1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{c} \left(\frac{d_{0-0}}{2} + r_{O^{\ominus\ominus}} + r_{Li^{\oplus}} \right)$$

Die Zahlenwerte für d_{0-0} , $r_{O^{\ominus\ominus}}$ und $r_{Li^{\oplus}}$ sind aus anderen Untersuchungen in der Literatur gut bekannt und zeigen bei verschiedenen Strukturen im allgemeinen nur geringe Abweichungen. Die größte Unsicherheit besteht z. Zt. noch hinsichtlich des Wertes von $r_{Li^{\oplus}}$, für den von Goldschmidt 0.78 Å, von Pauling dagegen 0.60 Å angegeben werden¹³⁾. Entsprechend diesen bekannten Radien- und Abstandswerten wurden nun w_1 und z_1 innerhalb folgender Bereiche systematisch variiert, die vom Standpunkt der Raumerfüllung der einzelnen Gitterbausteine noch plausibel erschienen:

$$\begin{aligned} w_1: & 0.409-0.422 \text{ (entsprechend } d_{0-0} \text{ 1.4-1.2 \AA)} \\ z_1: & 0.136-0.176 \text{ (entsprechend } d_{0-0} \text{ 1.4-1.2 \AA)} \\ & r_{O^{\ominus\ominus}} \text{ 1.32-1.30 \AA; } r_{Li^{\oplus}} \text{ 0.78-0.60 \AA} \end{aligned}$$

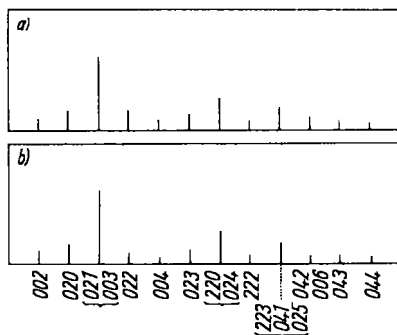
¹³⁾ l. c. ¹²⁾, S. 611.

Die Rechnung¹⁴⁾ ergab, daß mit Wertepaaren innerhalb der angegebenen Bereiche eine im allgemeinen befriedigende Wiedergabe der beobachteten Intensitäten möglich ist. Der Gang der Rechnungen zeigte jedoch deutlich, daß die Übereinstimmung um so besser ausfiel, je mehr der Wert für w_1 vergrößert wurde, selbst über den angegebenen Grenzwert von 0.422 hinaus. Das heißt aber nichts anderes, als daß die Intensitätsbetrachtung einen kleineren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand d_{O-O} zu verlangen schien (etwa 1.1 Å), als bisher bei Peroxyden beobachtet worden ist.

Wir haben deshalb versucht, diese vom Experiment geforderte, hohe Elektronendichte im Inneren des $O_2^{\ominus\ominus}$ -Ions auf physikalisch sinnvolle Weise zu interpretieren. Zu diesem Zweck wurde von der Approximation der $O_2^{\ominus\ominus}$ -Gruppe durch zwei Sauerstoffkugeln mit je 9 Elektronen im Abstand d_{O-O} abgegangen und entsprechend der homöopolaren Bindung zwei Elektronen abgetrennt, die auf der Mitte zwischen beiden Sauerstoffatomen (mit je 8 Elektronen) im Abstand $d_{O-O}/2$ lokalisiert sind. Als Koordinaten für diese neuen Streuzentren in den 8 Li_2O_2 -Molekülen der Elementarzelle ergeben sich daraus:

$$\begin{array}{ll} 1: (b) OO \frac{1}{2} & 1: (e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} O \\ 3: (i) \frac{1}{6} \frac{5}{6} O; -\frac{5}{6} \frac{4}{6} O; \frac{4}{6} -\frac{1}{6} O & 3: (k) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} O \frac{1}{2}; O -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \end{array}$$

Die Annahme derartiger zusätzlicher Streuzentren im Mittelpunkt der Verbindungslinie der beiden Sauerstoffatome erscheint vom Standpunkt der Valenzlehre durchaus plausibel. Ihr Einfluß auf die Intensität der Streustrahlung ist von der gleichen Größenordnung wie die der Lithium-Ionen. Es zeigte sich, daß mit dieser zusätzlichen Annahme unter Benützung eines plausibeln O—O-Abstandes ($d_{O-O}=1.28$ Å) eine vollkommen befriedigende Wiedergabe der beobachteten Intensitäten erreicht werden konnte. Als geeignetste Parameterwerte¹⁵⁾ ergaben sich dabei: $z_1=0.158$; $w_1=0.417$; Abbild. 4 zeigt einen Vergleich der beobachteten mit den unter diesen Voraussetzungen berechneten Intensitäten für die ersten 12 Reflexe.



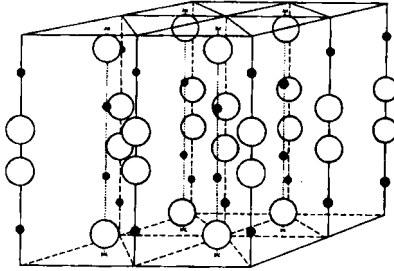
Abbild. 4. Vergleich der beobachteten a) mit den berechneten Intensitäten b)

Wenn bei den bisher untersuchten Peroxyden eine derartige Beschreibung des $O_2^{\ominus\ominus}$ -Ions durch drei Streuzentren (zwei mit je 8 Elektronen und eins mit 2 Elektronen) nicht erforderlich gewesen ist, so dürfte dies daran liegen, daß die Elektronenzahl des Kations stets wesentlich größer war als die der Peroxydgruppe. Dadurch ist der Intensitätsverlauf im wesentlichen durch die Streuung am Kation gegeben. In allen solchen Fällen, bei denen jedoch die Elektronenzahl sämtlicher Gitterbausteine klein ist — wie bei organischen Verbindungen und allgemein bei Verbindungen aus Elementen der ersten beiden Perioden — dürfte die zusätzliche Einführung von Streuzentren für die Valenzelektronen eine bessere Wiedergabe des beobachteten Intensitätsverlaufes als bisher erreichen lassen.

¹⁴⁾ Die numerischen Intensitätsrechnungen wurden von Dipl.-Chem. Th. Ackermann und Dipl.-Chem. H. Weber durchgeführt.

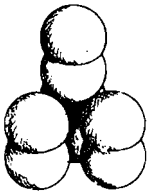
¹⁵⁾ Mit diesen Parameterwerten berechnet sich $r_{Li^{\oplus}}$ zu 0.68 Å.

Zusammenfassend ist also für das Lithiumperoxyd die zunächst aus Gründen der Raumbeanspruchung angenommene Gitterstruktur durch die Intensitätsrechnung voll bestätigt worden. Abbild. 5 zeigt die beschriebene Elementarzelle.



Abbild. 5. Elementarzelle des Lithiumperoxyds

Eine Betrachtung dieser Elementarzelle ergibt, daß alle Lithium-Ionen von vier Peroxyd-Ionen tetraedrisch umgeben sind. Die gleiche tetraedrische Koordination besitzt jedes Sauerstoffion einer $O_2^{\ominus\ominus}$ -Gruppe (siehe Abbild. 6 u. 7).

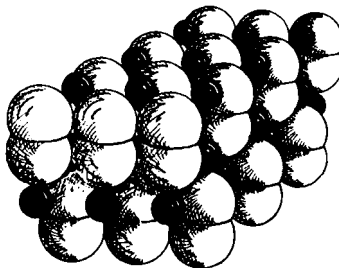


Abbild. 6. Koordination der Lithium-Ionen im Lithiumperoxyd



Abbild. 7. Koordination der Sauerstoff-Ionen im Lithiumperoxyd

Insgesamt betrachtet, läßt sich die Struktur besonders einfach dadurch charakterisieren, daß die Peroxyd-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden¹⁶⁾. Die Lithium-Ionen sind auf die in der Abbild. 8 ersichtliche Weise auf die Zwischenräume verteilt, und ihre Mittelpunkte sind gleichfalls nach dem Prinzip der hexagonal dichtesten Packung angeordnet.



Abbild. 8. Gitterstruktur des Lithiumperoxyds

¹⁶⁾ Am deutlichsten wird dieser Zusammenhang, wenn die Struktur mit einer kleineren Elementarzelle (ein Viertel der ursprünglichen) beschrieben wird. Die Dimensionen dieser Zelle sind $c=7.710$ und $a=3.153$ Å; $Z=2$.

Unseres Wissens läßt sich die auf diese Weise vollständig beschriebene Struktur des Lithiumperoxyds auf keinen der bisher in der Literatur bekannten Strukturtypen zurückführen. Es ist aber wohl anzunehmen, daß dieselbe auch bei anderen Vertretern der normalen Alkaliperoxyde realisiert ist oder zum mindesten als Ausgangspunkt der hier noch offenen Struktur-Diskussionen dienen kann.

239. Harry Schmidt: Über *cis*- und *trans*-Sobrerol (optisch-aktives Pinolhydrat)

[Aus dem Laboratorium des VEB Schimmel, Miltitz bei Leipzig]
(Eingegangen am 17. September 1953)

Die Reduktion von Carvonhydrat mit Aluminiumisopropylat führt zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Sobrerol, das über die Benzoate getrennt werden konnte. Die Konfiguration der diastereomeren Sobrerole ergibt sich aus der Dehydratation zu den entsprechenden Carveolen, wobei dem natürlichen Sobrerol die *trans*-Konfiguration zukommt. Durch thermische Zersetzung der stereoisomeren Sobrerolaluminat wurde das bisher unbekannte, optisch aktive Pinol erhalten. — Es wird eine Erklärung zu den Racemisierungsvorgängen bei der Limonen-Autoxydation gegeben.

Zur weiteren Klärung der stereochemischen Verhältnisse in der Dihydrocarveol-Reihe¹⁾ wurde das Sobrerol (I) herangezogen, da dessen Hydrierungsprodukte mit den Dihydrocarveolhydraten strukturell identisch sind, so daß sich Rückschlüsse auf die Konfiguration der Dihydrocarveole ziehen lassen.

Das sich aus Pinen in feuchter Luft bildende, optisch aktive Sobrerol (I) vom Schmp. 149°²⁾, dessen Racemat mit dem von O. Wallach eingehend untersuchten Pinolhydrat (Schmp. 131°)³⁾ identisch ist, kann infolge der beiden Asymmetriezentren am C²- und C⁴-Atom in 4 optisch aktiven *cis-trans*-isomeren Formen auftreten, die 2 Racemate bilden. Wie im folgenden näher bewiesen wird, gehören die natürlichen enantiomeren Sobrerole aus (+)- und (-)-Pinen zur *trans*-Reihe.

Über aktives *cis*-Sobrerol sind in der Literatur keine Angaben zu finden, jedoch ist das Racemat kürzlich von A. Blumann und R. Wood⁴⁾ beschrieben worden. Es entstand nach Angabe der Verfasser bei der Hydratisierung von *cis*-Carveol (V), schmolz bei 107–108° und zeigte die auffällige Eigenschaft, sich nach einiger Zeit von selbst in *trans*-Sobrerol umzulagern.

Die Bildung beider *cis-trans*-isomeren Sobrerole konnte bei der Aluminiumisopropylat-Reduktion von Carvonhydrat (III) erwartet werden. Wir erhielten dabei aus aktivem Carvonhydrat ein Gemisch etwa gleicher Teile der stereoisomeren Glykole, aus dem das bei 149° schmelzende *trans*-Sobrerol (I)

¹⁾ H. Schmidt, Chem. Ber. **83**, 193 [1950].

²⁾ Sobrero, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **33**, 67 [1851]; Armstrong u. Pope, J. chem. Soc. [London] **59**, 315 [1891].

³⁾ a) Liebigs Ann. Chem. **259**, 309 [1890], b) **291**, 342 [1896], c) **414**, 195 [1918].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 4420.