

---

# FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

---

**Herausgeber:**

**E. Heilbronner, Zürich**

**U. Hofmann, Heidelberg**

**Kl. Schäfer, Heidelberg**

**G. Wittig, Heidelberg**

**Schriftleitung:**

**F. Boschke, Heidelberg**

## 5. BAND

1965/66

**Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York**

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. — Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) oder auf andere Art zu vervielfältigen.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1965 u. 1966 · Library of Congress Catalog Card Number 51-5497

Druck: Druckerei Winter, Heidelberg

Printed in Germany

## Inhalt des 5. Bandes

### 1. Heft

<i>Ried, W.</i> , und <i>H. Mengler</i> : Zur präparativen Chemie der Diazocarbonylverbindungen . . . . .	1
<i>Jerosch Herold, B.</i> , und <i>P. Gaspar</i> : Entwicklung und präparative Möglichkeiten der Carben-Chemie . . . . .	89
<i>Willems, J. F.</i> : Formation of Heterocyclic Nitrogen Containing Thioxo Compounds with Thiosemicarbazides . . . . .	147

### 2. Heft

<i>Hoppe, R.</i> : Chemie der Edelgase . . . . .	213
<i>Bünau, G. v.</i> : Edelgasreaktionen in der Strahlenchemie . . . . .	341

### 3. Heft

<i>Fluck, E.</i> : Mößbauer-Spektroskopie als Hilfsmittel des Chemikers . . .	395
<i>Heyns, K.</i> , <i>H. F. Grützmacher</i> , <i>H. Scharmann</i> und <i>D. Müller</i> : Massenspektrometrische Strukturanalysen von Kohlehydraten . . . . .	448
<i>Weisz, H.</i> : Die Ringofenmethode . . . . .	491
<i>Hermann, R.</i> : Atomabsorptions-Flammenphotometrie . . . . .	515
<i>Grosskopf, K. †</i> : Die Röhrenmethode im analytischen Laboratorium	530

### 4. Heft

<i>Sillescu, H.</i> : Magnetische Kernresonanz in der Komplexchemie . . .	569
<i>Paetzold, R.</i> : Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen	590
<i>Weiss, J.</i> : Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen . . . . .	635
<i>Engelhardt, U.</i> , und <i>J. Jander</i> : Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Jod-Verbindungen . . . . .	663
<i>Newesely, H.</i> : Kristallchemische und mikromorphologische Untersuchungen schwerlöslicher Calciumphosphate . . . . .	688

## Mitarbeiter des 5. Bandes

- Dr. *G. v. Bünau*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, 433 Mühlheim/Ruhr, Stiftstr. 34—36
- Dr. *Udo Engelhardt*, Anorg. Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule 8 München, Arcistr. 21
- Doz. Dr. *Ekkehard Fluck*, Anorg.-Chem. Institut der Universität, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße
- Dr. *Peter Gaspar*, Dept. of Chemistry Louderman Hall, Washington University, St. Louis 30, Mo./USA
- Dr. *Karl Grosskopf* †, 2407 Bad Schwartau, Am Heisterbusch 4
- Doz. Dr. *H. F. Grützmacher*, Institut für Organische Chemie der Universität 2 Hamburg 13, Papendamm 6
- Prof. Dr. *R. Herrmann*, Leiter der Abt. f. Medizinische Physik an der Universitäts-Hautklinik, 63 Gießen, Gaffkystr. 14
- Prof. Dr. *K. Heyns*, Institut für Organische Chemie der Universität, 2 Hamburg 13, Papendamm 6
- Prof. Dr. *R. Hoppe*, Anorg. Chem. Institut der Universität, 63 Gießen
- Prof. Dr. *J. Jander*, Anorg. Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule, 8 München, Arcistr. 21
- Prof. Dr. *B. Jerosch Herold*, Rua Sociedade Farmacêutica 52/II Lissabon, Portugal
- Dr. *H. Mengler*, Org.-Chem. Institut der Universität, 6 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7—9
- Dipl.-Chem. *D. Müller*, Institut für Organische Chemie d. Universität, 2 Hamburg 13, Papendamm 6
- Priv.-Doz. Dr. *H. Newesely*, Forschungslaboratorium f. Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut der Techn. Universität, 1 Berlin 33, Faradayweg 16
- Prof. Dr. *R. Paetzold*, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, X69 Jena, Bebelstr. 2
- Prof. Dr. *W. Ried*, Org.-Chem. Institut der Universität, 6 Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 7—9
- Dr. *H. Scharmann*, Institut für Organische Chemie der Universität, 2 Hamburg 13, Papendamm 6
- Dr. *Hans Sillescu*, Department of Chemistry, University of California, 405 Hilgard Avenue, Los Angeles/Calif. 90024/USA
- Dr. *Joh. Weiss*, Anorg.-Chem. Institut der Universität, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße
- Prof. Dr. *Herbert Weisz*, Chem. Laboratorium der Universität, 78 Freiburg i. Br., Albertstr. 21
- Dr. *J. F. Willems*, Gevaert Agfa N. V., Mortsel (Antwerpen) Belgien

## Magnetische Kernresonanz in der Komplexchemie

Dr. Hans Sillescu

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

### Inhaltsübersicht

I. Einleitung . . . . .	569
II. Kernresonanzspektrometer . . . . .	570
III. Wechselwirkungen der Kernmomente . . . . .	572
1. Resonanzbedingung . . . . .	572
2. Magnetische Kernresonanz in Festkörpern . . . . .	573
a) Dipol-Dipol-Kopplung . . . . .	574
b) Verschiebung der Resonanzfrequenz in paramagnetischen Verbindungen . . . . .	575
c) Kernquadrupolkopplung . . . . .	576
d) Bewegungen in Festkörpern . . . . .	577
3. Magnetische Kernresonanz in Flüssigkeiten . . . . .	578
a) Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung . . . . .	578
b) Linienbreiten und Relaxationszeiten . . . . .	580
IV. Beispiele . . . . .	581
1. Dipol-Dipol-Kopplung in $K(PtCl_3C_2H_4) \cdot H_2O$ (Zeise's Salz). . . . .	581
2. Paramagnetische Verschiebung in $KNiF_3$ . . . . .	582
3. Kernquadrupolkopplung in $trans-(Co en_2Cl_2)Cl \cdot HCl \cdot xH_2O$ . . . . .	583
4. Bewegungen in festen Kobalt(III)-amminen . . . . .	584
5. Chemische Verschiebung in wäßrigen Lösungen von Kobalt(III)-komplexen . . . . .	585
6. Hydratation paramagnetischer Ionen . . . . .	586
7. Bindung paramagnetischer Ionen an DNS in wäßriger Lösung . . . . .	587
Literatur . . . . .	589

### I. Einleitung

Zunehmend werden in der Chemie physikalische Hilfsmittel zur Lösung chemischer Probleme herangezogen. Betrachtet man die Art und Weise, in der sie angewandt werden, so erkennt man zwei Klassen von Anwendungsmöglichkeiten. Zu der einen Klasse gehört zum Beispiel die Anwendung der Spektroskopie als Hilfsmittel zur Identifikation von Substanzen. Hier interessiert nicht die physikalische Ursache für das Zustandekommen eines Spektrums, sondern lediglich das Meßergebnis als ein Merkmal der betreffenden Substanz. Zur anderen Klasse gehören

etwa Anwendungen der optischen Spektroskopie in der Komplexchemie. Der Zusammenhang von Zahl und Frequenz der optischen Banden mit der Symmetrie und Elektronenstruktur eines Komplexions läßt sich nur verstehen, wenn man die gruppentheoretischen und quantenmechanischen Voraussetzungen für das Zustandekommen des Spektrums kennt. Ähnlich erfordern auch andere physikalische Untersuchungsmethoden (unter ihnen die magnetische Kernresonanz) ein erhebliches Maß an Vorkenntnissen aus der theoretischen Physik. Der mehr experimentell orientierte Chemiker kann diese Verfahren meist nur in Zusammenarbeit mit „Spezialisten“ anwenden. Es ist dazu jedoch sehr wichtig, daß er eine wenigstens qualitative Übersicht über die Möglichkeiten der physikalischen Methoden hat. Nur so kann er bei speziellen Problemen erkennen, ob eine Lösung auf physikalischem Wege möglich ist. Dieser Beitrag will ihm eine solche Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der magnetischen Kernresonanz in der Komplexchemie geben.

Im Kap. II wird die Wirkungsweise eines Kernresonanzspektrometers an Hand eines einfachen Blockschemas erläutert. Im Kap. III werden die Wechselwirkungen der Kernmomente im Hinblick auf Anwendungen in der Komplexchemie qualitativ beschrieben. Dabei wird klar herausgestellt, welche Eigenschaften der Materie sich mit Kernresonanzmethoden prinzipiell messen lassen. Im Kap. IV werden die Anwendungsmöglichkeiten der magnetischen Kernresonanz an einigen Beispielen aus der Komplexchemie illustriert. Auf eine vollständige Aufzählung der zahlreichen Publikationen über die magnetische Kernresonanz in Komplexverbindungen kann verzichtet werden, nachdem die ausgezeichnete Dokumentation der Molekülspektroskopie (DMS) erschienen ist (NMR-, NQR-, EPR-Sichtlochkartei und fortlaufende Titellisten.) Mit den entsprechenden Sichtlochkarten können leicht die Publikationen über die magnetische Kernresonanz spezieller Stoffklassen aufgefunden werden.

## II. Kernresonanzspektrometer

Zum Nachweis der magnetischen Kernresonanz kann eine experimentelle Anordnung verwendet werden, wie sie in Abb. 1 als Blockschema dargestellt ist. In einem starken Magnetfeld  $H_0$  befindet sich ein Proberöhrchen in der Spule eines Hochfrequenz (HF)-Oszillators, dessen Frequenz im MHz-Bereich liegt. Enthält die Probe Atomkerne, die ein magnetisches Dipolmoment besitzen, so werden bei einer bestimmten Frequenz  $\omega_0$  die Schwingkreiseigenschaften des HF-Oszillators meßbar verändert. Die Probe wirkt dabei wie ein auf die Frequenz  $\omega_0$  abgestimmter Schwingkreis, der mit dem Oszillatorschwingkreis schwach gekoppelt ist. Stimmt

die Frequenz des Oszillators mit der Frequenz  $\omega_0$  überein, so treten die beiden gekoppelten Schwingkreise in Resonanz. Die Rückwirkung dieser Resonanz auf den Oszillatorkreis wird am Ausgang des Spektrometers nach einer entsprechenden Verstärkung registriert. Da die Resonanzerscheinung durch Wechselwirkungen der magnetischen Kernmomente verursacht wird, hat man sie als „Kernresonanz“ bezeichnet. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  dem Magnetfeld  $H_0$  proportional:  $\omega_0 = \gamma H_0$ . Zum Aufsuchen der Kernresonanz wird demnach entweder

bei *konstantem Feld* die Frequenz des HF-Oszillators so lange verändert, bis die Resonanzbedingung erfüllt ist,

oder es wird bei *konstanter Oszillatorfrequenz* das Feld variiert, wie es in der Praxis meist geschieht.

Bei der Anordnung von Abb. 1 erzeugt ein NF-Generator eine Wechselspannung (50 Hz), die auf eine Spule in der Nähe der Probe und auf die x-Ablenkung eines Oszillographen gegeben wird. Die Spule erzeugt ein schwaches Modulationsfeld, das dem  $H_0$ -Feld überlagert wird. Sobald man durch Variation der Oszillatorfrequenz oder des  $H_0$ -Feldes in die Umgebung der Resonanzbedingung gelangt, erscheint auf dem

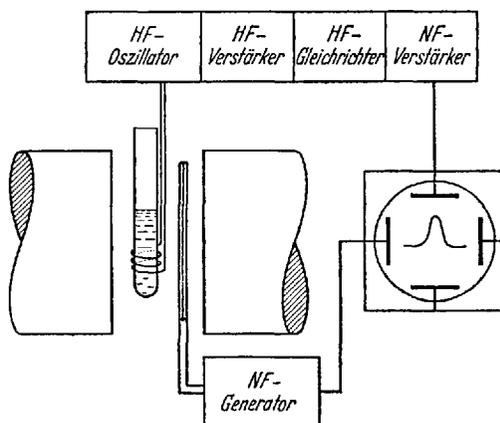


Abb. 1. Blockschema eines Kernresonanzspektrometers

Oszillographenschirm das Kernresonanzsignal in Abhängigkeit von dem Modulationsfeld, dessen Amplitude etwas größer als die Linienbreite des Signals gewählt wird. Die in der Praxis benutzten Kernresonanzspektrometer weichen in ihrem Aufbau meist erheblich von dem einfachen Schema der Abb. 1 ab. Wir wollen jedoch nicht auf experimentelle Einzelheiten eingehen und nehmen im folgenden immer an, daß wir ein optimales Kernresonanzspektrometer zur Verfügung haben.

### III. Wechselwirkungen der Kernmomente

#### 1. Resonanzbedingung

Die potentielle Energie eines klassischen magnetischen Dipols  $\vec{\mu}$ , der mit einem statischen, homogenen Magnetfeld  $\vec{H}_0$  den Winkel  $\vartheta$  einschließt (Abb. 2), hat den Wert

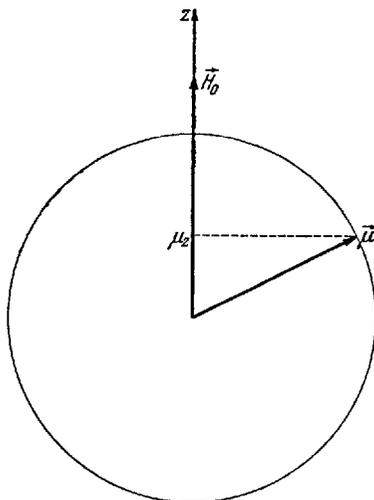


Abb. 2. Dipol im Magnetfeld

$$E = -\mu H_0 \cos \vartheta. \quad (1)$$

Das heißt man muß die Arbeit

$$\begin{aligned} & E(\vartheta) - E(0) \\ &= -\mu H_0 \cos \vartheta + \mu H_0 \\ &= \mu H_0 (1 - \cos \vartheta) \end{aligned}$$

aufwenden, wenn man den Dipol aus der Feldrichtung um den Winkel  $\vartheta$  herausdrehen will. Behandelt man die Wechselwirkung eines atomaren Dipols mit einem Magnetfeld  $\vec{H}_0$  quantenmechanisch, so zeigt sich, daß die potentielle Energie nur eine bestimmte Zahl von Werten annehmen kann. Die Theorie ergibt die Energiewerte

$$E_M = -\gamma \hbar M H_0. \quad (2)$$

$\hbar$  ist die Plancksche Konstante  $h/2\pi$ .  $\gamma$  ist eine für jede Kernsorte charakteristische Konstante, das sog. gyromagnetische Verhältnis.  $M$  hängt mit einer weiteren Kernkonstanten, dem Kernspin  $I$  zusammen. Ohne weiter auf die Theorie einzugehen, stellen wir fest, daß der Kernspin  $I$  für jede Kernsorte einen bestimmten experimentell bestimmbar Wert hat. So haben

$$\begin{aligned} \text{C}^{12} \text{ und } \text{O}^{16} \text{ den Kernspin } I &= 0, \\ \text{H}^1 \text{ und } \text{F}^{19} \text{ } I &= 1/2, \\ \text{H}^2 \text{ und } \text{N}^{14} \text{ } I &= 1, \\ \text{Cl}^{35} \text{ und } \text{Cl}^{37} \text{ } I &= 3/2, \\ \text{Cl}^{36} \text{ } I &= 2 \text{ usw.} \end{aligned}$$

Die Quantenzahl  $M$  kann die Werte  $I, I-1, I-2, \dots, -I$  annehmen. Demnach gibt es  $2I+1$  Werte für die potentielle Energie  $E_M$ . Betrachten wir zum Beispiel einen Kern mit dem Spin  $I = 1/2$ , so gibt es 2 Werte der Energie zu  $M = +1/2$  und  $M = -1/2$

$$E_{1/2} = -1/2 \gamma \hbar H_0$$

$$E_{-1/2} = +1/2 \gamma \hbar H_0.$$

Für die Energiedifferenz ergibt sich wegen  $\Delta E = h\nu$

$$E_{-1/2} - E_{1/2} = \gamma \hbar H_0 = h\nu_0 = \hbar\omega_0.$$

Daraus folgt sofort die Resonanzbedingung

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (3)$$

Für höhere Werte von  $I$  ergeben sich äquidistante Energien  $E_M$  mit dem Abstand  $E_{M-1} - E_M = \gamma \hbar H_0$ . Die Resonanzbedingung Gl. 3 gilt demnach für alle Kerne mit  $I > 0$ . Vergleichen wir den Ausdruck  $E_M = -\gamma \hbar M H_0$  mit dem klassischen Ausdruck  $E = -\mu H_0 \cos \vartheta$ , so erkennen wir, daß beim Übergang zur Quantenmechanik die kontinuierlich veränderliche  $z$ -Komponente  $\mu \cos \vartheta$  des Dipolmomentes in die „gequantelte“ Größe  $\gamma \hbar M$  übergeht, die nur bestimmte Werte  $\gamma \hbar I, \gamma \hbar(I-1), \dots, -\gamma \hbar I$  annehmen kann.

## 2. Magnetische Kernresonanz in Festkörpern

Außer der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld  $H_0$  gibt es Wechselwirkungen der Kernmomente mit der umgebenden Materie, die einen Einfluß auf die Kernresonanzfrequenz haben. Diese Wechselwirkungen sind zwar klein, so daß die Resonanzbedingung  $\omega_0 = \gamma H_0$  näherungsweise erfüllt ist. Es ergeben sich jedoch geringe Frequenzver-

schiebungen und Frequenzaufspaltungen, die uns wertvolle Informationen über die Materie selbst geben. Wir behandeln zunächst die magnetische Kernresonanz in Festkörpern mit starren Gitterbausteinen, dann die Erscheinungen, die sich ergeben, wenn Schwingungen oder Rotationsumwandlungen zu beachten sind.

Die Verschiebungen und Aufspaltungen, die das Kernresonanzspektrum einer Flüssigkeit bestimmen, sind in Festkörpern wegen der großen Linienbreite zu vernachlässigen. In der Regel sind in Festkörpern die Kernresonanz-Linienbreiten von der Größenordnung 10 Oe in Flüssigkeiten dagegen von der Größenordnung  $10^{-4}$  Oe<sup>1</sup>. Die Kernresonanzspektrometer zur Registrierung der „hochaufgelösten“ Kernresonanzspektren in Flüssigkeiten unterscheiden sich in ihrem Aufbau ziemlich stark von denen zur Registrierung der „Breitlinien“-Kernresonanzspektren in Festkörpern.

#### a) *Dipol-Dipol-Kopplung*

In Festkörpern wird die Kernresonanzfrequenz durch das äußere Magnetfeld  $H_0$  ( $\sim 10^4$  Oe) und außerdem durch ein schwaches Zusatzfeld ( $\sim 10$  Oe) bestimmt, das am Kernort durch die benachbarten Kerndipolmomente erzeugt wird. Dieses Zusatzfeld hängt von dem Abstand der Dipole und der Orientierung der Kern-Dipol-Verbindungslinien ab. Besonders einfache Verhältnisse liegen vor, wenn der Abstand von je 2 Dipolen sehr viel kleiner ist als die Entfernung zwischen verschiedenen Dipolpaaren. Diese Verhältnisse sind zum Beispiel bei *Kristallwassermolekülen* verwirklicht. In diesem Fall berücksichtigt man für das Zusatzfeld am Ort eines Protons in erster Näherung nur das Dipolfeld  $H_D$  des benachbarten Protons. (Die Dipolfelder der weiter entfernt liegenden Protonen bestimmen die Kernresonanz-Linienbreite.) Dieses Dipolfeld kann 2 verschiedene Werte annehmen, da das Dipolmoment  $\gamma \hbar M$  des benachbarten Kerns in bezug auf das äußere Magnetfeld  $H_0$  die Werte  $1/2 \gamma \hbar$  und  $-1/2 \gamma \hbar$  zu  $M = +1/2$  und  $M = -1/2$  haben kann. Daher ist es verständlich, wenn in einem Einkristall 2 Kernresonanzfrequenzen beobachtet werden, aus deren Frequenzabstand der Abstand  $r$  der Kerndipole entnommen werden kann. Außerdem hängt der Frequenzabstand von dem Winkel  $\vartheta$  ab, den die Verbindungslinie der beiden Protonen mit der Richtung von  $H_0$  bildet. Die Theorie ergibt für die Frequenzaufspaltung

$$\Delta\nu_j = \frac{3}{4\pi} \gamma^2 \hbar \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r^3} . \quad (4)$$

<sup>1</sup> Bei Kernen mit dem Spin  $I > 1/2$  sind allerdings infolge der Kernquadrupolkopplung (s.u.) die Linienbreiten auch in Flüssigkeiten oft erheblich größer.

In Beispiel 1 wird die Dipol-Dipol-Kopplung in einem Einkristall von  $K[PtCl_3C_2H_4] \cdot H_2O$  beschrieben.

b) *Verschiebung der Resonanzfrequenz in paramagnetischen Verbindungen*

In paramagnetischen Verbindungen wird die magnetische Kernresonanz durch die magnetischen Dipolmomente der Elektronen beeinflusst. Obwohl in manchen Verbindungen der Bahnmagnetismus der Elektronen eine wichtige Rolle spielt, beschränken wir unsere Betrachtung der Einfachheit halber auf den Einfluß der magnetischen Elektronenspinmomente. Diese sind etwa um einen Faktor 1000 größer als die oben betrachteten magnetischen Kernmomente. Daher sollten wir am Ort eines dem paramagnetischen Ion benachbarten Kerns ein Elektronendipolfeld von der Größenordnung  $10^4$  Oe erwarten – in seiner Größe mit dem äußeren Feld  $H_0$  vergleichbar. Wie weiter unten gezeigt wird, beeinflusst jedoch nur ein kleiner Bruchteil dieses Dipolfeldes die magnetische Kernresonanzfrequenz. Wir bemerken zunächst, daß für die potentielle Energie eines magnetischen Elektronenmomentes im Magnetfeld  $H_0$  eine der Gl. 2 entsprechende Gleichung

$$E_M^{(el)} = -\gamma^{(el)} \hbar M^{(el)} H_0 \quad (5)$$

gilt. Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma^{(el)}$  des Elektrons hängt durch die Beziehung  $\gamma^{(el)} \hbar = -g\beta$  mit dem Bohrschen Magneton  $\beta$  und dem Landéschen  $g$ -Faktor zusammen.  $M^{(el)}$  kann die Werte  $S, S-1, \dots, -S$  annehmen, wenn  $S$  der Gesamtspin des paramagnetischen Ions ist. Im Fall des Spins  $S = 1/2$  ist demnach die  $z$ -Komponente des Elektronenmomentes entweder parallel oder antiparallel zur Richtung des Feldes  $H_0$  orientiert. Es gibt nun eine magnetische Wechselwirkung<sup>2</sup> zwischen den Elektronenmomenten benachbarter paramagnetischer Ionen, durch die sehr häufige Übergänge zwischen den Energiezuständen  $E_M^{(el)}$  induziert werden. Demzufolge ist die mittlere Lebensdauer der Orientierung eines Dipols sehr kurz ( $\sim 10^{-12}$  sec). Da die Lebensdauer der Kernspinzustände um viele Größenordnungen länger ist, „sieht“ der Kern nur den zeitlichen Mittelwert des Elektronendipolfeldes. Da sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet, ist dieser Mittelwert durch die Boltzmann-Statistik gegeben. Die Theorie ergibt für das mittlere Dipolmoment

$$\mu_{eff} = \mu^2 H_0 / 3kT = g^2 \beta^2 S(S+1) H_0 / 3kT = g^2 \beta^2 H_0 / 4kT.!$$

<sup>2</sup> Die Austauschkopplung ist außerdem die Ursache eines magnetisch geordneten Zustandes (Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus oder Antiferromagnetismus), der bei vielen paramagnetischen Verbindungen unterhalb einer bestimmten Temperatur (Curie- bzw. Néel-Temperatur) beobachtet wird.

Am Ort eines benachbarten Kernes (Abstand  $\sim 2 \text{ \AA}$ ) erzeugt  $\mu_{\text{eff}}$  ein Magnetfeld, das etwa 1 Prozent von  $H_0$  ausmacht. Die magnetische Kernresonanzfrequenz läßt sich dann nach Gl. 3 in der Form

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 + \alpha_D)$$

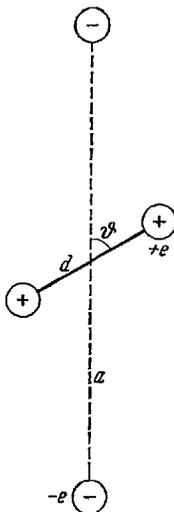
schreiben.  $\alpha_D$  ist eine von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld abhängige chemische Verschiebung, deren Größe sich bei bekannter Kristallstruktur in guter Näherung aus der paramagnetischen Suszeptibilität der Probe berechnen läßt.

Bis jetzt lag unserer Betrachtung die Annahme eines reinen Ionenkristalls zugrunde. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die Kernresonanzen in paramagnetischen Kristallen nur verstehen lassen, wenn man von dieser Annahme abgeht und eine wenn auch schwache „kovalente“ Bindung zwischen den Ionen zuläßt. Für die Kernresonanzfrequenz ergibt sich dann der Ausdruck

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 + \alpha_D + \alpha_K), \quad (6)$$

wobei  $\alpha_K$  ein Maß für die „Kovalenz“ der Bindung darstellt. In Beispiel 2 geben wir die Ergebnisse einer Untersuchung der magnetischen Kernresonanz von  $F^{19}$  in einem Einkristall von  $\text{KNiF}_3$  wieder.

Wir erwähnen noch, daß  $\alpha_K$  oft aus der Hyperfeinstruktur der paramagnetischen Elektronenresonanz gewonnen werden kann. Die zahlreichen Anwendungen der Elektronenresonanzspektroskopie in der Komplexchemie rechtfertigen zum Teil unsere etwas ausführlichere Darstellung der magnetischen Kernresonanz in paramagnetischen Kristallen.



### c) Kernquadrupolkopplung

In Abb. 3 befindet sich ein durch die beiden Ladungen  $+e$  im Abstand  $d$  gegebener linearer Quadrupol im inhomogenen elektrischen Feld zweier Ladungen  $-e$ . Die potentielle Energie des Quadrupolmomentes  $Q = e d^2$  im Feld der beiden Ladungen hat im Fall  $a \gg d$  nach der Elektrostatik den Wert

$$E_Q = - \frac{e^2 d^2}{2 a^3} (3 \cos^2 \vartheta - 1).$$

Abb. 3. Quadrupol im elektrischen Feld

Das heißt man muß die Arbeit

$$E_Q(\vartheta) - E_Q(0) = \frac{3e^2d^2}{2a^3} \sin^2 \vartheta$$

aufwenden, wenn man den Quadrupol aus der Verbindungslinie der beiden negativen Ladungen<sup>3</sup> um den Winkel  $\vartheta$  herausdrehen will. Bei einer quantenmechanischen Behandlung der Wechselwirkung erhält man ähnlich wie beim Dipol eine feste Zahl von Energiewerten  $E_m^{(Q)}$ , die man bei dem einfachen Beispiel der Abb. 3 durch eine Quantelung der z-Komponenten des Quadrupolmomentes deuten kann. Die Energien  $E_m^{(Q)}$  sind im allgemeinen nicht äquidistant. Man kann die Energiedifferenzen durch die Frequenzen  $\nu_m^{(Q)} = |E_m^{(Q)} - E_{m-1}^{(Q)}|/h$  kennzeichnen. Für die magnetische Kernresonanz unterscheiden wir 2 Fälle.

1.  $\nu_m^{(Q)} \ll \nu_0$ : In diesem Fall beobachtet man an einem Einkristall eine „Quadrupolaufspaltung“ der Kernresonanz  $\nu_0$  in 2I Komponenten. (Kerne mit dem Spin  $I = 1/2$  haben ein verschwindendes Quadrupolmoment.)

Aus der Abhängigkeit der Größe dieser Aufspaltung von der Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld kann man auf die Symmetrie und die Inhomogenität der elektrischen Ladungsverteilung in der Umgebung des Kerns schließen. Als Meßgröße ergibt sich (bei bekanntem Kernquadrupolmoment) der Gradient des elektrischen Feldes am Kernort. Dieser ist durch die 9 partiellen Ableitungen  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y}$  und  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$  des Feldes  $\mathcal{E} = \{E_x, E_y, E_z\}$  am Kernort gegeben.

2.  $\nu_m^{(Q)} \approx \nu_0$ : In diesem Fall kann man das Magnetfeld ausschalten. Die Kernresonanzfrequenzen werden dann durch die Kernquadrupolwechselwirkung allein bestimmt. Man bezeichnet diese Kernresonanzspektroskopie ohne äußeres Magnetfeld gewöhnlich als „reine Kernquadrupolresonanz“. Wir geben in Beispiel 3 die Ergebnisse von Messungen an  $\text{trans}-(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wieder.

#### d) Bewegungen in Festkörpern

Bewegungen der Gitterbausteine in Festkörpern beeinflussen die Dipol-Dipol-Kopplung und die Quadrupolkopplung. Die Frequenzen der Schwingungen oder Rotationen von Gitterbausteinen liegen im Infrarot- bzw. im Raman-Bereich. Daher werden Änderungen der Kernresonanzfrequenz (ähnlich wie bei den sich rasch umorientierenden Elektronen-

<sup>3</sup> Dies ist die z-Achse des in diesem Fall rotationssymmetrischen Feldgradiententensors. Bei komplizierteren Ladungsverteilungen erhält man die potentielle Energie als doppelt skalares Produkt des Feldgradiententensors und des Quadrupolmomententensors.

dipolen in Abschn. b) durch die zeitlichen Mittelwerte der Dipolfelder bzw. der Feldgradienten am Kernort bestimmt. Das bedeutet in den meisten Fällen eine Verkleinerung oder sogar ein völliges Verschwinden der Frequenzaufspaltungen. In polykristallinen Substanzen, in denen die Linienbreite der magnetischen Kernresonanz durch die Dipol-Dipol-Kopplung bestimmt wird, führen Bewegungen von Gitterbausteinen zu einer meßbaren Verschmälerung der Resonanzlinien. In Beispiel 4 geben wir die Ergebnisse einer Kernresonanzuntersuchung der Bewegungen in Kobalt(III)-amminen wieder.

### 3. Magnetische Kernresonanz in Flüssigkeiten

In Flüssigkeiten verschwinden die zeitlichen Mittelwerte der Dipolfelder und Feldgradienten infolge der raschen regellosen Bewegung der Moleküle. Damit verschwinden die Dipol-Dipol- und die Quadrupol-Aufspaltungen der Kernresonanzlinien. Außerdem verschwinden die statischen Beiträge dieser Kopplungen zur Linienbreite. Es bleiben jedoch dynamische Beiträge, die sich im Rahmen einer Theorie verstehen lassen, in der die Zeitabhängigkeit der Dipol-Dipol-Kopplung bzw. der Quadrupolkopplung explizit berücksichtigt wird. Die fluktuierenden Dipolfelder führen bei niedrigviscosen Flüssigkeiten zu Linienbreiten von der Größenordnung  $10^{-4}$  Oe, wie sie bei der Kernresonanz an Kernen mit dem Spin  $I = 1/2$  beobachtet werden. Ähnlich schmale Resonanzlinien finden sich bei Kernen mit dem Spin  $I > 1/2$ , wenn am Kernort der Feldgradient aus Symmetriegründen verschwindet. Ist die Symmetrie des Feldes geringer, so ergibt der zeitlich veränderliche Feldgradient eine Kernresonanzlinienbreite, die nun ein Maß für die Kernquadrupolkopplung ist. Unter Umständen ist auf diese Weise die Bestimmung der Kernquadrupolkopplung in Flüssigkeiten möglich (siehe Beispiel 3).

#### a) *Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung*

Wegen der geringen Linienbreite lassen sich in Flüssigkeiten Verschiebungen und Aufspaltungen der magnetischen Kernresonanz von der Größenordnung  $10^{-3}$  Oe gut beobachten. Tatsächlich gibt es in Molekülen Kopplungen, die zu Effekten dieser Größenordnung führen.

Nach der klassischen Theorie des Diamagnetismus werden durch ein äußeres Magnetfeld in jeder Substanz „atomare Kreisströme“ induziert, die ein schwaches dem äußeren Feld entgegengerichtetes Magnetfeld erzeugen. Im Rahmen dieses klassischen Bildes läßt sich anschaulich verstehen, daß sich in einem Molekül die Magnetfelder an den verschiedenen Kernen geringfügig unterscheiden, da das Feld der atomaren Kreisströme nicht an jeder Stelle den gleichen Wert hat. Die relative Verschiebung

$$\delta_k = (H_k - H_r)/H_r$$

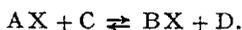
der Resonanzfeldstärke  $H_K$  eines Kerns  $k$  gegen die Resonanzfeldstärke  $H_r$  einer Referenzsubstanz bezeichnet man als *chemische Verschiebung*. Die quantenmechanische Theorie der chemischen Verschiebung hat nur geringe Ähnlichkeit mit dem oben skizzierten Bild der atomaren Kreisströme. Man unterscheidet in diamagnetischen Molekülen 2 Beiträge zur chemischen Verschiebung. Der sog. „diamagnetische“ Beitrag steht in engem Zusammenhang mit dem Diamagnetismus des Moleküls und führt zu einer Abschwächung des äußeren Magnetfeldes am Kernort. Der „paramagnetische“ Beitrag läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß an der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem äußeren Magnetfeld und dem Dipolfeld des Kerns in der 2. Näherung der quantenmechanischen Störungstheorie angeregte Elektronenzustände des Moleküls beteiligt werden, die paramagnetisch sind. Diese Beteiligung angeregter Zustände führt zu einer Verstärkung des Magnetfeldes am Kernort. (In ähnlicher Weise wird der Van Vleck'sche temperaturunabhängige Paramagnetismus, der zum Beispiel in Kobalt(III)-Komplexen beobachtet wird, durch angeregte Elektronenzustände bewirkt.) In Beispiel 5 werden Messungen der chemischen Verschiebung in Kobalt(III)-Komplexen beschrieben und der Zusammenhang mit der Lage eines angeregten Elektronenzustandes der Komplexionen erläutert.

In Flüssigkeiten lassen sich Kopplungen der Kerndipolmomente untereinander beobachten, die sich wesentlich von der direkten Dipol-Dipol-Kopplung in Festkörpern unterscheiden. Die Ursache dieser Kopplungen sind magnetische Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten und der Elektronenhülle des Moleküls, die auch in diamagnetischen Molekülen nicht verschwinden. Auf diese Weise kommt eine indirekte (d. h. durch die Elektronenhülle vermittelte) Kopplung der Kerndipole untereinander zustande. Die quantenmechanische Theorie dieser sog. *Spin-Spin-Kopplungen* macht formal keine großen Schwierigkeiten. Quantitative Berechnungen der Kopplungskonstanten sind jedoch außerordentlich schwierig. Tatsächlich gibt es nur sehr wenige Absolutberechnungen von Spin-Kopplungskonstanten, die Aussagen über die Elektronenstruktur einer chemischen Verbindung gestatten. Bei den meisten Anwendungen der magnetischen Kernresonanz in Flüssigkeiten werden die Spin-Kopplungskonstanten und ebenso die chemischen Verschiebungen als empirische Parameter betrachtet. Wir gehen auf diese Anwendungen der hochaufgelösten magnetischen Kernresonanz, die der Aufklärung von Molekülstrukturen dienen, nicht weiter ein. In der Komplexchemie spielen Anwendungen dieser Art eine viel geringere Rolle als etwa in der organischen Chemie. Anwendungen in der anorganischen Chemie sind in einer Monographie von *E. Fluck* zusammengestellt (siehe Literaturverzeichnis).

b) *Linienbreiten und Relaxationszeiten*

Wie schon erwähnt wurde, lassen sich die Kernresonanz-Linienbreiten in Flüssigkeiten im Rahmen einer dynamischen Theorie verstehen, in der die Zeitabhängigkeit der fluktuierenden Dipolfelder und Feldgradienten explizit enthalten ist. Die Linienbreite ist demnach von allen Variablen abhängig, welche die Bewegung von Molekülen oder Molekülteilen in Flüssigkeiten bestimmen. Die Bestimmung dieser Variablen aus Messungen der Linienbreite bzw. der Linienform ist in günstigen Fällen möglich. Wir beschränken unsere Diskussion auf die Untersuchung von Geschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen, die in vielen Systemen zur Zeit nur mit Kernresonanzmethoden möglich ist. Die zugrundeliegende Theorie ist in allgemeiner Form recht verwickelt. Wir behandeln daher nur 2 Grenzfälle, bei denen sich leicht qualitativ übersehen läßt, in welcher Weise die magnetische Kernresonanz mit der betrachteten Reaktion verknüpft ist.

Zunächst betrachten wir die magnetische Kernresonanz am Kern X in einem System



Verlaufen Hin- und Rückreaktion langsam, so wird man 2 Kernresonanzlinien beobachten, wenn die chemische Verschiebung  $\delta$  zwischen AX und BX größer ist als die Kernresonanz-Linienbreiten. Ist dagegen bei schnellen Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante von der Größenordnung  $\nu_0\delta$  (dies sind z. B. bei Protonen  $\sim 10 \text{ sec}^{-1}$ ), so verändert sich das Kernresonanzspektrum. Eine Theorie, die von gekoppelten Blochschen Gleichungen für AX und BX ausgeht, ergibt für jeden Wert der Geschwindigkeitskonstanten eine wohldefinierte Linienform für das Dublett. Ist schließlich die Geschwindigkeitskonstante  $k \gg \nu_0\delta$ , so fallen die beiden Resonanzlinien zusammen, da nun die Kernresonanz nur noch von dem Zeitmittelwert der beiden verschiedenen chemischen Umgebungen von X bestimmt wird. Ist bei einer niedrigen Temperatur T' die Geschwindigkeitskonstante  $k(T') \ll \nu_0\delta$ , bei einer höheren Temperatur T'' dagegen  $k(T'') \gg \nu_0\delta$ , so läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums die Aktivierungsenthalpie der Reaktion gewinnen.

Ein anderer Grenzfall liegt vor, wenn die chemische Verschiebung zwischen AX und BX verschwindet, die Kernresonanz-Linienbreite in der reinen Komponente AX jedoch stark verschieden ist von der Linienbreite in der reinen Komponente BX. In diesem Fall lassen sich aus Linienbreitemessungen Aussagen über den Reaktionsverlauf gewinnen (siehe Beispiel 6).

Im Rahmen der oben erwähnten dynamischen Theorie werden 2 Zeitkonstanten  $T_1$  und  $T_2$  definiert, die als longitudinale und transversale

Relaxationszeit bezeichnet werden.  $T_2$  steht in engem Zusammenhang mit der Kernresonanz-Linienbreite und läßt sich oft aus Linienbreitemessungen experimentell bestimmen.  $T_1$  wird durch den Energietransport von den Kernspinfreiheitsgraden zu den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden der Flüssigkeit bestimmt (Spin-Gitter-Wechselwirkung). Die beiden Konstanten  $T_1$  und  $T_2$  werden experimentell meist durch Impulsverfahren gemessen (Spin-Echo-Technik), auf die wir hier nicht eingehen können. In unserem letzten Beispiel 7 zeigen wir, wie sich aus Messungen von  $T_1$  Aussagen über Bindungsfragen gewinnen lassen.

## IV. Beispiele

### 1. Dipol-Dipol-Kopplung in $K(\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zeise's Salz)

*Maričić et al.* (5) haben die Protonenresonanz in einem Einkristall ( $15 \times 9 \times 5$  mm) von  $K(\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{D}_2\text{O}$  und in einem weiteren Einkristall ( $10 \times 7 \times 4$  mm) von  $K(\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  untersucht. Aus röntgenographischen Daten sind die Punktlagen von Pt, Cl und C bekannt. Die Kernresonanzuntersuchung sollte zusätzlich Aussagen über die Lage der H-Atome liefern.

Zur Analyse der Protonenresonanz in  $K(\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{D}_2\text{O}$  ging man von der folgenden Modellvorstellung aus:

a) Alle Äthylen-Protonen liegen in der  $xz$ -Ebene (Abb. 4), die senkrecht auf der röntgenographisch bestimmten  $yz$ -Ebene steht, in der die Atome Cl und Pt liegen.

b) Für die Analyse der Dipol-Dipol-Kopplung ist die Annahme  $H_{(1)} - H_{(2)} \ll H_{(1)} - H_{(4)}$  zulässig. (Im freien Äthylen ist  $H_{(1)} - H_{(2)} = 1,840 \text{ \AA}$  und  $H_{(1)} - H_{(4)} = 2,484 \text{ \AA}$ . Die dritten Potenzen der Abstände verhalten sich also wie 1:2,5.)

c) Die intermolekulare Dipol-Dipol-Kopplung zwischen verschiedenen Äthylenmolekülen hat keinen meßbaren Einfluß auf die Richtungsabhängigkeit der Linienaufspaltung.

Zunächst wurde der Kristall so justiert, daß er um die senkrecht auf der Magnetfeldrichtung stehende  $x$ -Achse der Abb. 4 gedreht werden konnte. Aus der Richtigkeit der Annahmen a)–c) würde folgen, daß sich bei Drehungen um die  $x$ -Achse die Dipol-Dipol-Aufspaltung nicht ändert, da der Winkel ( $90^\circ$ ) der  $H_{(1)} - H_{(2)}$ -Richtung mit der Magnetfeldrichtung unverändert bleibt. Tatsächlich wurden nur geringfügige Änderungen der Kernresonanz-Linienform beobachtet. Bei Drehungen um die  $y$ - und  $z$ -Achsen waren jedoch merkliche Abweichungen von der durch die Annahmen a)–c) vorausgesagten Dipol-Dipol-Kopplung zu

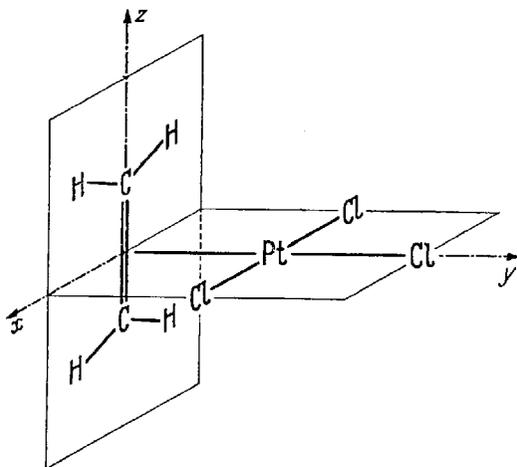


Abb. 4. Zeise's Salz

beobachten. Diese Abweichungen lassen sich verstehen, wenn man erstens die Annahme c) abschwächt und geringe intermolekulare Dipol-Dipol-Kopplungen einschließt und wenn man zweitens Rotations-schwingungen um die y- und um die z-Achse zuläßt.

Die Protonenresonanz in einem Einkristall von  $\text{K}(\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde für Drehungen um die kristallographische b-Achse untersucht, die parallel zur x-Achse der Abb. 4 liegt. Daraus ergab sich ein H-H-Abstand von  $(1,65 \pm 0,06)$  Å für die Protonen in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Orientierung der H-H-Achse im Kristall konnte wegen der Störung durch die Äthylenprotonen nicht sehr genau festgelegt werden. Sie liegt näherungsweise ( $\pm 30^\circ$ ) parallel zur kristallographischen b-Achse.

## 2. Paramagnetische Verschiebung in $\text{KNiF}_3$

*Shulman* und *Sugano* (7) haben die magnetische Kernresonanz von  $\text{F}^{19}$  in einem Einkristall von  $\text{KNiF}_3$  untersucht.  $\text{KNiF}_3$  kristallisiert in der Perowskit-Struktur; das heißt das Zentralion  $\text{Ni}^{2+}$  ist oktaedrisch von 6  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben, und jedes  $\text{F}^-$ -Ion ist an 2  $\text{NiF}_6$ -Oktaedern beteiligt. Die Punktsymmetrie an jedem  $\text{F}^-$ -Ion ist demnach tetragonal, die 4-zählige Achse geht durch die beiden benachbarten  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen.

Für den Dipolanteil der chemischen Verschiebung (siehe Gl. 6) ergibt sich aus der bekannten paramagnetischen Suszeptibilität  $\alpha_D^{\parallel} = 0,157\%$ , wenn  $H_0$  parallel zur 4-zähligen Achse und  $\alpha_D^{\perp} = -0,079\%$ , wenn  $H_0$  senkrecht zur 4-zähligen Achse orientiert ist. Aus der Kernresonanzfrequenz von  $\text{F}^{19}$  bei einem Magnetfeld von 14,9794 kOe ergaben sich für die beiden Kristallorientierungen die chemischen Ver-

schiebungen  $\alpha^{\parallel} = \alpha_D^{\parallel} + \alpha_K^{\parallel} = 1,214\%$  und  $\alpha^{\perp} = \alpha_D^{\perp} + \alpha_K^{\perp} = 0,430\%$ . Demnach ist der kovalente Anteil an der chemischen Verschiebung,  $\alpha_K^{\parallel} = 1,057\%$  und  $\alpha_K^{\perp} = 0,509\%$ , sehr viel größer als der Dipolanteil.

Der experimentelle Nachweis eines kovalenten Anteils an der NiF-Bindung veranlaßte eingehende theoretische Untersuchungen der Elektronenstruktur von  $\text{KNiF}_3$  (siehe Ref. (3) und die dort zitierte Literatur). Wir erwähnen kurz die Behandlung nach der Theorie der Molekülzustände, in der man näherungsweise für jede Einelektronen-Eigenfunktion des Komplexions  $(\text{NiF}_6)^{-3}$  eine Linearkombination

$$\psi(\text{NiF}_6) = c_1 \varphi_{\text{Ni}} + c_2 \chi_{\text{F}}$$

von Atomeigenfunktionen ansetzt. ( $\chi_{\text{F}} = \sum_{j=1}^6 a^{(j)} \varphi_{\text{F}}^{(j)}$  ist eine Linearkombination von Atomeigenfunktionen der Liganden, deren Koeffizienten  $a^{(j)}$  durch die Symmetrie des Komplexions bestimmt sind.) Der Ausdruck  $i = |c_1^2 - c_2^2|$  ist ein Maß für die Ionizität der durch  $\psi$  beschriebenen Bindung. Gewöhnlich wird  $1-i$  als der kovalente Charakter der Bindung bezeichnet. Die Messung der chemischen Verschiebung  $\alpha_K$  gestattet eine experimentelle Bestimmung des kovalenten Charakters der NiF-Bindungen im Rahmen der betrachteten Näherung.

### 3. Kernquadrupolkopplung in $\text{trans}-(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

In  $\text{trans}-(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  konnte bei 16,058 MHz die reine Kernquadrupolresonanz des komplex gebundenen  $\text{Cl}^{35}$  gefunden werden (3). Da das Kernquadrupolmoment von  $\text{Cl}^{35}$  bekannt ist, läßt sich aus dieser Frequenz die Komponente  $eq$  des Feldgradienten in Richtung der  $\text{CoCl}$ -Bindung näherungsweise bestimmen. (Die Näherungsannahmen werden in Ref. (3) diskutiert.) Als Ergebnis erhält man  $q = 11,6 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . Unter der Annahme eines reinen Ionenmodells würde der Feldgradient am Chlorkern allein durch die benachbarten Ionenladungen bestimmt und hätte einen Wert von etwa  $q_{\text{ion}} = 4,8 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . Für das freie Chloratom (Konfiguration  $3s^2p^5$ ) erhält man aus Atomstrahlresonanzmessungen  $q_K = 39,9 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ . Im Rahmen einer stark vereinfachten Theorie der Molekülzustände setzt man  $-q_K$  gleich dem Feldgradienten, der von dem Elektronenpaar einer reinen  $p_{\sigma}$ -Bindung in einem Molekül  $\text{A}-\text{Cl}$  am Chlorkern erzeugt wird. In dieser Näherung läßt sich aus dem experimentell ermittelten Wert für  $q$  der kovalente Charakter  $1-i$  der Bindung bestimmen. Für die  $\text{CoCl}$ -Bindung in  $\text{trans}-(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)^+$  ergibt sich  $1-i \approx 0,2$ .

In  $\text{trans}-(\text{Co en}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  besitzen außer den Chlorkernen auch die  $\text{N}^{14}$ - und die  $\text{Co}^{59}$ -Kerne ein Quadrupolmoment. Da die Größe

dieser Quadrupolmomente (näherungsweise) bekannt ist, sollten sich aus der Kernquadrupolresonanz die Feldgradienten  $q_{\text{Cl}}^{\text{kompl}}$ ,  $q_{\text{Cl}}^{\text{ion}}$ ,  $q_{\text{Co}}$  und  $q_{\text{N}}$  ermitteln lassen. Dies war beim komplex gebundenen und beim ionischen Chlor sowie beim Kobalt möglich. Die Kernquadrupolresonanz des Stickstoffs konnte jedoch wegen des zu geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht beobachtet werden. Trotzdem war die Bestimmung von  $q_{\text{N}}$  auf einem Umweg möglich (4). Es wurde die Linienbreite der magnetischen Kernresonanz von Stickstoff in einer wäßrigen Lösung des Komplexes im starken Magnetfeld gemessen. Diese Linienbreite hängt von  $q_{\text{N}}$  und einer Zeitkonstanten, der sog. Korrelationszeit  $\tau_c$  des Komplexions in der Lösung ab.  $\tau_c$  wurde aus der Linienbreite der magnetischen Kernresonanz von Kobalt bestimmt, die von  $q_{\text{Co}}$  und  $\tau_c$  abhängt. Da  $q_{\text{Co}}$  aus der reinen Kernquadrupolresonanz bekannt ist, ergaben sich aus der Linienbreite der  $\text{Co}^{59}$ - und  $\text{N}^{14}$ -Resonanzen die Größen  $\tau_c$  und  $q_{\text{N}}$ . Wir erwähnen noch, daß die Korrelationszeit  $\tau_c$ , die sich in günstigen Fällen aus der Kernresonanz-Linienbreite gewinnen läßt, gewisse Aussagen über die Struktur der Flüssigkeit zuläßt (siehe (4) und Beispiel 7).

#### 4. Bewegungen in festen Kobalt(III)-amminen

*Murray* und *Waugh* (6) haben in polykristallinen Proben verschiedener Kobalt(III)-hexamminkomplexe die Linienform der Protonenresonanz in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Wir geben in Abb. 5

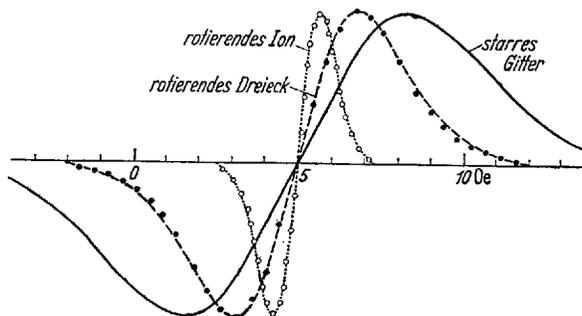


Abb. 5. Experimentelle und theoretische Linienformen der Protonenresonanz in  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ . Die geschlossenen Kurven sind das Ergebnis von Modellrechnungen. Die Meßpunkte wurden bei  $100^\circ\text{K}$  (gefüllte Kreise) und bei  $300^\circ\text{K}$  (offene Kreise) aufgenommen

die Ergebnisse für  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $100^\circ\text{K}$  und  $300^\circ\text{K}$ ) wieder. Unter der Annahme einer Gaußschen Linienform, die für die magnetische Kernresonanz in polykristallinen Festkörpern oft eine brauchbare Näherung darstellt, wurden die Linienbrei-

ten für drei verschiedene Modelle des Komplexions berechnet. Am breitesten ist die Linie für das vollkommen starre Komplexion (ausgezogene Kurve). Nimmt man eine Rotation der  $\text{NH}_3$ -Moleküle um die CoN-Achse an, so wird die Linie etwa um die Hälfte schmaler (gestrichelte Kurve). Läßt man schließlich Rotationen des ganzen Komplexions um beliebige Achsen zu, so wird die Resonanzlinie weiter verschmälert (gepunktete Kurve). Aus der Übereinstimmung der experimentellen Resonanzlinien mit den theoretischen Kurven ist klar zu erkennen, daß sich bei  $100^\circ\text{K}$  nur die  $\text{NH}_3$ -Moleküle um die CoN-Achsen drehen, während bei  $300^\circ\text{K}$  das ganze Molekül auf seinem Gitterplatz rotiert.

### 5. Chemische Verschiebung in wäßrigen Lösungen von Kobalt(III)-komplexen

In Kobalt(III)-Komplexen werden chemische Verschiebungen der Kernresonanz von  $\text{Co}^{59}$  von etwa 1% beobachtet. Diese für diamagnetische Verbindungen ungewöhnlich hohen Verschiebungen sind bei etwa 30 verschiedenen Komplexen – bei einigen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur – gemessen worden (siehe Ref. (1) und die dort zitierte Literatur).

Die Theorie ergibt den folgenden Näherungsausdruck für die chemische Verschiebung in einem Komplex  $j$  gegenüber dem freien Kobaltkern:

$$\delta_j = A + \frac{B}{\Delta E_j}.$$

Der paramagnetische Beitrag  $B/\Delta E_j$  zur chemischen Verschiebung ist etwa 10mal größer als der diamagnetische Beitrag  $A$ .  $\Delta E_j$  ist die Energie des  ${}^1\text{A}_{1g} - {}^1\text{T}_{2g}$ -Übergangs für das Komplexion  $j$ , die man aus den optischen Spektren entnehmen kann. Auf die Berechnung der Konstanten  $A$  und  $B$ , die für alle Komplexionen konstant und unabhängig von Druck und Temperatur angenommen werden, gehen wir nicht weiter ein. Setzen wir sie als bekannt voraus, so erlauben die Messungen der chemischen Verschiebung eine sehr genaue Bestimmung der optischen Anregungsenergien  $\Delta E_j$ . So wurde der Temperaturkoeffizient  $\partial\Delta E_j/\partial T$  von *Benedek et al.* (1) auf etwa  $\pm 2\%$  genau aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung bestimmt, während bei einer Bestimmung aus den optischen Spektren die Genauigkeit meist schlechter als  $\pm 30\%$  ist. Der Druckkoeffizient  $\partial\Delta E_j/\partial p$  wurde aus der Druckabhängigkeit von  $\delta_j$  bei Drucken bis zu 10000 atm ermittelt. Die daraus berechnete Abhängigkeit der Energien  $\Delta E_j$  vom Zentralion-Liganden-Abstand in verschiedenen Komplexionen  $j$  ist sehr wertvoll für die Kontrolle theoretischer Energieberechnungen.

## 6. Hydratation paramagnetischer Ionen

Schon bei den ersten Kernresonanzexperimenten mit Wasser wurde beobachtet, daß der Zusatz paramagnetischer Ionen zu einer Linienverbreiterung führt. In der Folge haben sich zahlreiche Untersuchungen mit dieser Linienverbreiterung und der damit verbundenen Verkürzung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  beschäftigt. Wir behandeln als Beispiel eine Untersuchung (9) der Linienbreite der magnetischen Kernresonanz von  $O^{17}$  in einer  $1,82 \cdot 10^{-4}$  m Lösung von  $MnSO_4$  in mit  $O^{17}$  angereicherterem (1,2 %) Wasser. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite zwischen  $10^\circ C$  und  $100^\circ C$  gemessen.

Zur Deutung der Ergebnisse ging man von der folgenden Modellvorstellung aus: Die  $Mn^{2+}$ -Ionen sind in der Lösung von  $6 H_2O$ -Molekülen umgeben, die nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung gegen Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht werden. In bezug auf das magnetische Verhalten der  $H_2O$ -Moleküle werden zwei Umgebungen a und b unterschieden. Die  $H_2O$ -Moleküle in der Umgebung a sollen sich magnetisch nicht von denen in freiem Wasser unterscheiden. Die  $H_2O$ -Moleküle in der Umgebung b stehen in Wechselwirkung mit dem magnetischen Elektronenmoment des  $Mn^{2+}$ -Ions, an das sie gebunden sind. Bei der  $MnSO_4$ -Lösung wird keine chemische Verschiebung der  $O^{17}$ -Resonanz gegenüber freiem Wasser beobachtet. Es liegt demnach der zweite der in Kap. III 2b betrachteten Grenzfälle vor.

Die Theorie der Kernresonanzrelaxation ergibt den folgenden Ausdruck für die Kernresonanz-Linienbreite  $\Delta\nu$  in der  $MnSO_4$ -Lösung:

$$\frac{1}{\pi \Delta\nu} = T_2 = \tau_{H_2O} (1 + 1/C \tau_{Mn} T_{1e} + 1/C \tau_{Mn}^2)$$

mit  $C = \frac{1}{3} S(S+1) A^2/\hbar^2$ .

$A$  ist die Kopplungskonstante zwischen dem magnetischen Kern- und Elektronenmoment.  $T_{1e}$  ist die longitudinale Relaxationszeit des Elektronenmomentes, deren Größe sich aus Elektronenresonanzmessungen abschätzen läßt.  $\tau_{H_2O}$  ist die mittlere Aufenthaltsdauer der  $H_2O$ -Moleküle in der Umgebung a (freies Wasser),  $\tau_{Mn}$  ist diejenige in der Umgebung b (gebundenes Wasser). Es ist

$$\frac{\tau_{Mn}}{\tau_{H_2O}} = n \frac{c_{Mn}}{c_{H_2O}} = 6 \frac{1,82 \cdot 10^{-4}}{55,5} = 2,02 \cdot 10^{-5}.$$

$k = 1/\tau_{Mn}$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $H_2O^{(b)} \rightarrow H_2O^{(a)}$ . Aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  ergibt sich demnach

$$\tau_{Mn} = \frac{h}{kT} \exp(\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R)$$

mit der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  der Reaktion. Aus einer Anpassung der experimentellen  $O^{17}$ -Linienbreiten für verschiedene Temperaturen an den oben angegebenen analytischen Ausdruck ergeben sich die in der nebenstehenden Tabelle in der ersten

Tabelle. Zur Kinetik des  $H_2O$ -Austausches an  $Mn^{2+}$ -Ionen

	$O^{17}$	$H^{1*}$	$H^{1**}$
$k(\text{sec}^{-1}$ bei $298^\circ\text{K}$ )	$3,1 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^7$
$\Delta H^\ddagger$ (kcal)	8,1	7,8	7,5
$\Delta S^\ddagger$ (eu)	2,9	2,2	1,3
$T_{1e}$ (sec, bei $298^\circ\text{K}$ und niedr. $H_0$ )	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$
A/h (Hz)	$9,2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$

\* R. A. Bernheim, T. H. Brown, H. S. Gutowsky u. D. E. Woessner: J. chem. Phys. 30, 950 (1959).

\*\* Bloembergen, N., u. L. O. Morgan: J. chem. Phys. 34, 842 (1961).

Spalte angegebenen Zahlenwerte für die verschiedenen Parameter. Zum Vergleich sind die Zahlenwerte von zwei unabhängigen Untersuchungen der Protonenresonanz (Spin-Echo-Verfahren) angegeben. Die ziemlich gut übereinstimmenden Werte der Geschwindigkeitskonstanten lassen den Schluß zu, daß der Protonenaustausch zwischen gebundenem und freiem Wasser sehr viel langsamer verläuft als der Austausch ganzer  $H_2O$ -Moleküle.

## 7. Bindung paramagnetischer Ionen an DNS in wäßriger Lösung

Der Ausgangspunkt der Kernresonanzuntersuchung war die Beobachtung, daß in Nucleinsäuren, die aus biologischen Systemen isoliert werden, Spuren von anscheinend chemisch gebundenen Metallionen enthalten sind. Eisinger et al. haben die Protonenresonanz von  $H_2O$  in wäßrigen Lösungen von Desoxyribonucleinsäure (DNS) und einiger anderer Nucleinsäuren (siehe Ref. (2) und die dort zitierte Literatur) untersucht, denen Übergangsmetallionen zugesetzt waren. Wir geben einige Ergebnisse der Messungen in DNS-Lösungen mit  $Mn^{2+}$ -Ionen wieder. Sie demonstrieren sehr eindrucksvoll, wie man in günstigen Fällen chemische Probleme indirekt mit Kernresonanzmethoden lösen kann.

Bei der Analyse der Kernresonanzmessungen wurde das folgende chemische Modell für die Lösung von DNS und  $Mn^{2+}$  in  $H_2O$  angenommen: Jedes DNS-Molekül stellt für die Bindung von  $Mn^{2+}$  eine bestimmte Zahl

freier Plätze zur Verfügung. (Durch eine Untersuchung der magnetischen Kernresonanz von  $P^{31}$  konnte bewiesen werden, daß  $Mn^{2+}$  an die Phosphatgruppen der DNS gebunden wird.) Zwischen den  $Mn^{2+}$ -Ionen und den freien Plätzen PI besteht das Assoziationsgleichgewicht



mit der Assoziationskonstanten  $K = [MnPI]/[Mn^{2+}][PI]$ .  $[MnPI]$  ist die Gleichgewichtskonzentration der an DNS gebundenen  $Mn^{2+}$ -Ionen,  $[Mn^{2+}]$  diejenige der freien Ionen.  $[Mn^{2+}] + [MnPI]$  ist demnach die Konzentration der insgesamt zugesetzten Manganionen.  $[PI]$  ist die Gleichgewichtskonzentration der freien Plätze. Bezeichnet man mit  $n$  das Verhältnis der Gesamtkonzentration freier Plätze (in der reinen DNS-Lösung) zur Gesamtkonzentration  $[Ph]$  aller Phosphatgruppen der DNS-Lösung, so folgt  $[PI] = n [Ph] - [MnPI]$  und

$$K = \frac{[MnPI]}{[Mn^{2+}] (n[Ph] - [MnPI])} \cdot$$

Die Unbekannten  $K$  und  $n$  sollen im Rahmen des betrachteten Modells aus den Kernresonanzmessungen entnommen werden.

*Eisinger et al.* (2) haben die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  der Protonenresonanz von  $H_2O$  in wäßrigen Lösungen untersucht, in denen entweder bei konstanter DNS-Konzentration die Gesamtkonzentration der Manganionen variiert wurde oder bei konstanter Mangankonzentration die Konzentration der DNS. Für die  $T_1$ -Messungen wurde ein Spin-Echo-Verfahren verwendet.  $T_2$  wurde aus der Linienbreite der Protonenresonanz bei 60 MHz gewonnen. Zur Beschreibung der Ergebnisse wurden die Faktoren

$$\epsilon_k = \frac{1/T_k^*(M) - 1/T_k^*(0)}{1/T_k(M) - 1/T_k(0)} \approx \frac{T_k(M)}{T(M) \frac{k}{k}}; \quad k = 1, 2$$

gebildet.  $T_k(0)$  und  $T_k(M)$  sind die Relaxationszeiten der Protonenresonanz in reinem Wasser und in einer wäßrigen Lösung von  $Mn^{2+}$ -Ionen.  $T_k^*(0)$  und  $T_k^*(M)$  sind die entsprechenden Größen bei endlicher DNS-Konzentration. Aus den Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  lassen sich die Größen  $\epsilon_1^b$  und  $\epsilon_2^b$  entnehmen, die sich auf die Relaxationszeiten von Wasser beziehen, dessen Relaxation nur durch gebundene Manganionen beeinflusst wird. *Eisinger et al.* erhalten aus ihren Messungen  $\epsilon_1^b = 10,0$  und  $\epsilon_2^b = 2,4$ . Die Relaxationszeiten werden also gegenüber einer von DNS freien  $Mn^{2+}$ -Lösung verkürzt.

$T_1$  ist in einer  $Mn^{2+}$ -Lösung näherungsweise proportional zu  $1/\tau_c$ .  $\tau_c$ , die Korrelationszeit für die Rotation der  $H_2O$ -Moleküle, ist proportional zur Mikroviskosität in der Umgebung der  $H_2O$ -Moleküle. Der Grund für die Verkürzung von  $T_1$  liegt demnach in einer Vergrößerung dieser Mikro-

viskosität durch die Bindung von  $Mn^{2+}$  an DNS. Das heißt die Rotation der an  $Mn^{2+}$  gebundenen  $H_2O$ -Moleküle wird durch die Bindung von  $Mn^{2+}$  an DNS behindert.

Die Messungen der Konzentrationsabhängigkeit von  $\epsilon_1$  gestatten eine experimentelle Bestimmung von  $K$  und  $n$ . *Eisinger* et al. erhalten  $K = (2,0 \pm 0,6) \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$  für DNS-Konzentrationen von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  bis  $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  und  $n \approx 0,2$ . Demnach steht im Rahmen des betrachteten Modells etwa jede 5. Phosphorsäuregruppe eines DNS-Moleküls für eine Bindung von  $Mn^{2+}$  zur Verfügung. Im Gleichgewicht mit einer stark verdünnten  $Mn^{2+}$ -Lösung ist die Konzentration der gebundenen Mangan-Ionen sehr viel größer als die der freien Manganionen.

## Literatur

### *Lehrbücher und Monographien (Auswahl)*

*A. Abragam*: The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1961.

*E. Fluck*: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1963.

*C. P. Slichter*: Principles of Magnetic Resonance. New York: Harper and Row, 1963.

*H. Strehlow*: Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur. Darmstadt: Dr. Dietr. Steinkopff Verlag, 1962.

*H. Suhr*: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1965.

1. *Benedek, G. B., R. Engelman, and J. A. Armstrong*: Temperature and Pressure Dependence of the  $Co^{59}$  Nuclear Resonance Chemical Shift. *J. chem. Phys.* **39**, 3349 (1963).

2. *Eisinger, J., F. Fawaz-Estrup, and R. G. Shulman*: Binding of  $Mn^{2+}$  in Nucleic Acids. *J. chem. Phys.* **42**, 43 (1965).

3. *Hartmann, H., M. Fleißner u. H. Sillescu*: Untersuchung der Quadrupolkopplung in salzsaurem trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid. *Theoret. chim. Acta* **2**, 63 (1964).

4. — u. *H. Sillescu*: Kernquadrupolkopplung in einigen Kobalt(III)-Komplexen. *Theoret. chim. Acta* **2**, 371 (1964).

5. *Maričić, S., C. R. Redpath, and J. A. S. Smith*: A Proton Magnetic Resonance Study of Zeise's Salt. *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 4905.

6. *Murray, G. R., and J. S. Waugh*: Nuclear Resonance Study and Molecular Motions in Some Cobalt Complex Salts. *J. chem. Phys.* **29**, 207 (1958).

7. *Shulman, R. G., and S. Sugano*: Covalency Effects in  $KNiF_3$ . *Phys. Rev.* **130**, 506 (1963).

8. *Sugano, S., and Y. Tanabe*: Covalency in Ionic Crystals:  $KNiF_3$ . *J. phys. Soc. Japan* **20**, 1155 (1965).

9. *Swift, T. J., and R. E. Connick*: NMR-Relaxation Mechanism of  $O^{17}$  in Aqueous Solutions of Paramagnetic Cations and the Lifetime of Water Molecules in the First Coordination Sphere. *J. chem. Phys.* **37**, 307 (1962).  
Erratum: *J. chem. Phys.* **41**, 2553 (1964).

(Eingegangen am 25. Oktober 1965).

## Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen

Prof. Dr. Roland Paetzold

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller Universität Jena

### Inhaltsübersicht

1. Einleitung . . . . .	590
2. Die Natur der SeO-Bindung . . . . .	591
3. Die Oxide des Selen . . . . .	593
4. Verbindungen des Typs X–SeO–Y . . . . .	595
4.1 OSeX <sub>2</sub> -Verbindungen . . . . .	595
4.2 X–SeO–Y-Verbindungen . . . . .	602
5. Verbindungen des Typs X–SeO–O–SeO–Y . . . . .	607
6. Acidiumsalse . . . . .	609
7. Donator-Acceptor-Komplexe von SeO <sub>3</sub> und OSeX <sub>2</sub> -Verbindungen . . . . .	610
8. Verbindungen des Typs X–SeO <sub>2</sub> –Y . . . . .	612
8.1 O <sub>2</sub> SeX <sub>2</sub> -Verbindungen . . . . .	613
8.2 X–SeO <sub>2</sub> –Y-Verbindungen . . . . .	618
9. Verbindungen des Typs X–SeO <sub>2</sub> –(O–SeO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> –Y . . . . .	621
10. Verbindungen des Typs X–SeO <sub>2</sub> –(NH–SeO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> –Y sowie (NSeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Me <sub>3</sub> . . . . .	623
11. Peroxoverbindungen des Selen und Perhydrate. . . . .	623
12. Solvolyse von SeOSe-Brücken . . . . .	624
13. Reaktionen von SeOH- und SeOR-Gruppen mit Alkoholen . . . . .	625
Literatur . . . . .	627

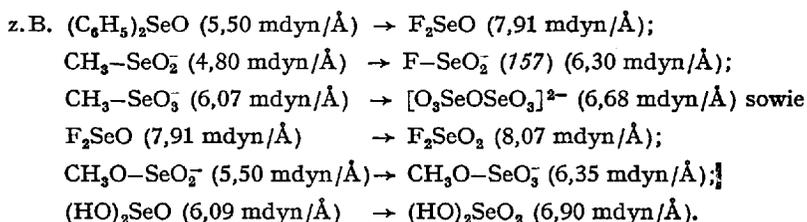
### 1. Einleitung

In diesem Bericht sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen der letzten eineinhalb Jahrzehnte zusammengefaßt, wobei nur solche Verbindungen aufgenommen worden sind, bei denen eine unmittelbare Bindung zwischen Selen und Sauerstoff vorliegt. Aus diesem Grunde werden Verbindungen wie z.B. K<sub>2</sub>[SeSO<sub>3</sub>] oder K<sub>2</sub>[O<sub>3</sub>S–Se–SO<sub>3</sub>] nicht behandelt. Ebenso ausgenommen sind analytische Arbeiten. Es ist ein möglichst vollständiger Überblick angestrebt worden, da eine Auswahl subjektiv wäre. Die Arbeiten bis zum Jahre 1948 sind in *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Selen B (1949) zu finden. In den Jahren 1952 und 1955 sind außerdem

zwei zusammenfassende Berichte erschienen, in denen u. a. die bis dahin gewonnenen Erkenntnisse über Selenoxide, Selenone, Seleninsäuren, Selenonsäuren, Selenigsäure- und Selensäureester vollständig niedergelegt sind (192, 26). Soweit ältere Arbeiten Erwähnung finden, wird auf *Gmelins* Handbuch sowie auf diese beiden Berichte verwiesen.

## 2. Die Natur der SeO-Bindung

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz ist ausführlich über „Bindungs- und Strukturprobleme in Schwefel-Sauerstoff- und Selen-Sauerstoff-Verbindungen“ berichtet worden (148), weshalb an dieser Stelle nur einige Ergebnisse besprochen werden sollen. In dieser Arbeit sind u. a. von allen bisher spektroskopisch untersuchten SeO-Verbindungen die SeO-Valenzkraftkonstanten berechnet worden. Danach steigen die Kraftkonstanten sowohl mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten als auch beim Übergang von Verbindungen des Se(IV) zu denen des Se(VI):



Der Anstieg der Kraftkonstanten läßt sich mit einer Erhöhung der effektiven Kernladung am Selen erklären, wodurch der s-Gehalt der SeO- $\sigma$ -Bindung und die Überlappungsfähigkeit der d-Orbitale des Selens ansteigen. Das hat eine Verstärkung der SeO-Bindung zur Folge, wobei der  $p_\pi d_\pi$ -Bindung ein größerer Anteil als der weniger polarisierbaren  $\sigma$ -Bindung zukommt. Gleichzeitig sinkt die Polarität der SeO-Bindung und damit die Basizität derselben und umgekehrt. SO-Bindungen besitzen eine größere  $\sigma$ - und  $p_\pi d_\pi$ -Bindungsstärke als SeO-Bindungen, wie aus einem Vergleich der aus Kraftkonstanten ermittelten Bindungsgrade folgt. Sie sind daher weniger polar und weniger basisch als SeO-Bindungen. Eine Reihe von Eigenschaftsunterschieden ist damit deutbar. So besitzen im Gegensatz zu den SO-Verbindungen einige SeO-Verbindungen bereits so große Bindungspolaritäten, daß sie stabile Acidiumionen bilden (Abschn. 6). Weiterhin sind die Dissoziationskonstanten von Selen-Sauerstoff-Säuren stets kleiner als die entsprechender Schwefel-Sauerstoff-Säuren. Donator-Acceptor-Komplexe mit SeO-Verbindungen sind aus demselben Grunde stabiler als die mit SO-Verbindungen

(Abschn. 7).  $\text{SeO}_2$  polymerisiert im Gegensatz zum  $\text{SO}_2$ . Auch das  $\text{SeO}_3$  zeigt stärkere Polymerisationstendenz als das  $\text{SO}_3$ . In der Selenitoxid-Schmelze sind im Gegensatz zu der des Schwefeltrioxids keine Monomere nachweisbar (Abschn. 3). Weiterhin liegen in sauren SeO-Verbindungen stets stärkere O—H...O-Brücken vor als in den entsprechenden SO-Verbindungen, wie z.B. die folgenden O—H...O-Abstände zeigen:  $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$  zu 2,61 und 2,68 Å (14);  $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ : 2,64 und 2,87 Å (180).

Reaktive und strukturelle Unterschiede von Sauerstoffverbindungen des Se(IV) und S(IV) deuten darauf hin, daß beim Übergang von SO zu SeO-Verbindungen nicht nur eine Abnahme der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsstärke, sondern auch Hybridisierungsänderungen der  $\sigma$ -Orbitale stattfinden. So neigen die SO-Verbindungen dazu, das  $3s^2$ -Elektronenpaar am S-Atom unter Bildung von  $(sp^3)\sigma$ -Bindungen bindend zu betätigen, während die SeO-Verbindungen  $(pp)\sigma$ -Bindungen anstreben, in denen das  $4s^2$ -Elektronenpaar am Se-Atom nichtbindend bleibt. Folgende Beispiele belegen dies (Literaturzitate in der Arbeit (148)):

- a) Bei der Alkylierung von  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen entstehen stets Sulfonsäurederivate  $\text{R}-\text{SO}_3^-$  und  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}$ , während  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  mit RJ ausschließlich  $(\text{RO})_2\text{SeO}$  ergibt.
- b) Aus  $\text{RO}-\text{SO}_2\text{Ag}$  und  $\text{R}'\text{J}$  erhält man  $\text{R}'-\text{SO}_2-\text{OR}$ , aus  $\text{RO}-\text{SeO}_2\text{Ag}$  und  $\text{R}'\text{J}$  dagegen  $\text{RO}-\text{SeO}-\text{OR}'$ .
- c) Die mit Alkyljodiden leicht durchführbare irreversible Umlagerung der Schwefligsäureester in die Sulfonsäureester (*Arbusow-Reaktion*) ist bei den Selenigsäureestern nicht bekannt.
- d) Im Hydrogensulfition liegt eine SH-Bindung, im Hydrogenselenition eine OH-Bindung vor:  $\text{H}-\text{SO}_3^-$  und  $\text{H}-\text{OSeO}_2^-$  (Abschn. 4.1 b)).
- e) Dementsprechend kommen der schwefligen und selenigen Säure folgende Strukturen zu:  $\text{H}-\text{SO}_2-\text{OH}$  und  $\text{HO}-\text{SeO}-\text{OH}$  (Abschn. 4.1 b)).
- f) Das  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ion besitzt eine SS-Bindung, das  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ion eine SeOSe-Brücke:  $[\text{O}_2\bar{\text{S}}-\text{SO}_3]^{2-}$  und  $[\text{O}_2\bar{\text{Se}}-\text{O}-\bar{\text{SeO}}_2]^{2-}$  (Abschn. 5. a)).
- g) Die sogenannten Sulfinsäureanhydride sind Sulfinylsulfone  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{S}}-\overset{\text{O}}{\text{S}}-\text{R}$ , während die Seleninsäureanhydride echte Anhydride darstellen:  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{Se}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\text{Se}}-\text{R}$  (Abschn. 5. b)).

Die unterschiedlichen Redoxigenschaften und Stabilitäten von SO- und SeO-Verbindungen lassen sich auf dieselbe Ursache zurückführen. Die stabilsten Sauerstoff-Verbindungen des Schwefels sind die mit bindendem  $3s^2$ -Elektronenpaar (S(IV)-Verbindungen sind daher im allgemeinen Reduktionsmittel), die stabilsten Sauerstoffverbindungen des Selen besitzen dagegen ein nichtbindendes  $4s^2$ -Elektronenpaar (Se(VI)-

Verbindungen stoßen daher leicht ein Ligandatomb ab, sie wirken als Oxydationsmittel). Dafür ließen sich sehr viele Beispiele anführen. Einzelheiten sind in der Arbeit (148) zu finden.

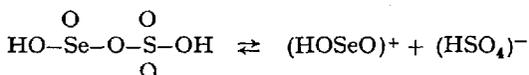
Das Selen besitzt eine größere Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl als der Schwefel. In Verbindung mit der größeren Bindungspolarität ergibt sich verstärkte Neigung zu Komplexbildung, zu Assoziation bzw. Polymerisation und zu Solvolysereaktionen. Bei der Besprechung der einzelnen Stoffklassen kann aus Platzgründen auf die Eigenschaftsunterschiede zu den entsprechenden Schwefelverbindungen nicht eingegangen werden, weshalb sie bereits hier herausgestellt worden sind.

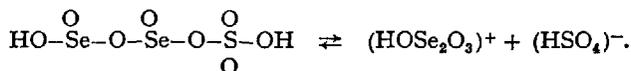
### 3. Die Oxyde des Selen

a) *Selendioxid*  $\text{SeO}_2$ . Das tetragonal kristallisierende Selendioxid (78), (244) besitzt Kettenstruktur mit gewinkelten O-Brücken (78). Das zeigen auch die Schwingungsspektren (78, 228, 73), die sich eindeutig in folgende Bereiche aufteilen lassen: 880–940  $\text{cm}^{-1}$  (Valenzschwingungen der  $\text{Se}=\text{O}$ -Gruppen); 520–720  $\text{cm}^{-1}$  (Valenzschwingungen der Ketten), 200–400  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwingungen) und  $<130 \text{ cm}^{-1}$  (Gitterschwingungen). Für die Bildungsenthalpien aus den verschiedenen Se-Modifikationen liegen jetzt zuverlässige Werte vor (67, 70a), z. B. aus hexagonalem Selen:  $\Delta H^{298} = -53,9 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ . Übereinstimmende Ergebnisse sind jetzt auch bei der Bestimmung der Dampfdruckkurve und der Sublimationsenthalpie gefunden worden (125, 77):  $\Delta H_s^\circ = 22,9 \text{ kcal/Mol}$ .

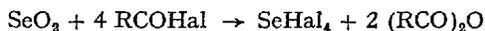
Im Gaszustand liegt das  $\text{SeO}_2$  offensichtlich monomer vor (Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ ), worauf Dampfdruckbestimmungen (78), das Elektronenabsorptions- und Emissionsspektrum (78, 271, 191, 88, 90) sowie das allerdings unvollständige IR-Spektrum (73) hinweisen. Für monomeres  $\text{SeO}_2$  sind auch thermodynamische Funktionen berechnet worden (138).

Bei chemischen Reaktionen erfolgt immer eine Aufspaltung der Ketten (Abschnitte 4.1 c), 4.2 b) und 12.). Die Lösungen von Selendioxid in wasserfreier Schwefelsäure (78) enthalten auf Grund von kryoskopischen und konduktometrischen Messungen  $(\text{HOSeO})^+$ - neben wenig  $(\text{HOSeOSeO}_2)^+$ -Ionen im Dissoziationsgleichgewicht mit den undissoziierten Verbindungen  $\text{HOSeOSO}_4\text{H}$  und  $\text{HOSe}_2\text{O}_3\text{SO}_4\text{H}$ , die durch Abbau der  $\text{SeO}_2$ -Ketten entstehen:





Im verdünnten Oleum liegen ähnliche Verhältnisse vor (64, 75). Bei der Umsetzung von HF mit  $\text{SeO}_2$  soll die Verbindung  $\text{F}_2\text{SeO}_2\text{H}_2$  entstehen (136). Das System  $\text{SeO}_2/\text{HF}$  bedarf jedoch noch eingehender Untersuchung. Carbonsäurechloride und -bromide reagieren mit  $\text{SeO}_2$  wie folgt:



Die Umsetzung ist mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (183),  $\text{CH}_3\text{COBr}$  (182) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  (181) durchgeführt worden.

b) *Selentrioxid*  $\text{SeO}_3$ . Reines Selentrioxid wurde 1951 durch Dehydratation von  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bei vermindertem Druck (257) sowie durch Umsetzung von  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  mit überschüssigem Schwefeltrioxid (111) dargestellt. Es schmilzt bei  $120,9 \pm 0,5^\circ\text{C}$  (132) und zersetzt sich bei  $175^\circ\text{C}$  unter  $\text{O}_2$ -Abspaltung zu  $\text{Se}_2\text{O}_5$  (99). Für die Bildungsenthalpie aus den Elementen werden die Werte  $-44,1 \text{ kcal/Mol}$  (129) bzw.  $-41,52 \text{ kcal/Mol}$  (258), für die Schmelzenthalpie  $1,7 \text{ kcal/Mol}$  (132) und für die Sublimationsenthalpie  $2,25 \text{ kcal/Mol}$  (131) angegeben. In der tetragonalen Elementarzelle (Raumgruppe  $\text{P } \bar{4}_2\text{1 c}$ ) liegen nach Röntgenstrukturuntersuchungen  $(\text{SeO}_3)_4$ -Ringe der Symmetrie  $\text{S}_4$  vor (133, 130a). Das folgt auch aus Raman- und IR-Spektren (152). Letztere zeigen darüberhinaus, daß noch eine instabile Modifikation existiert, die bei der Kondensation von gasförmigem Selentrioxid entsteht und sich im Verlaufe weniger Stunden in die stabile Form umwandelt. Sie besteht ebenfalls aus  $(\text{SeO}_3)_4$ -Ringen, die jedoch die Symmetrie  $\text{V}_{4\text{I}}$  besitzen. Bei der Umwandlung  $\text{V}_{4\text{I}} \rightarrow \text{S}_4$  erfolgt ein Umklappen der gewinkelten Ringstruktur (152). Die stabilen  $(\text{SeO}_3)_4$ -Ringe der Symmetrie  $\text{S}_4$  ändern ihre Struktur nicht bis zum Schmelzpunkt, wie der Verlauf der Molwärme zeigt (258). In der Schmelze liegt möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen den Strukturen  $\text{V}_{4\text{I}}$  und  $\text{S}_4$  vor (152). Es werden auch Ring- und Kettenpolymere diskutiert (131). Monomere sind IR-spektroskopisch weder in der Schmelze noch im Gaszustand nachweisbar (152). Nach Elektronenbeugungsaufnahmen und Dampfdruckmessungen wird jedoch im Gas auf 20 bis 30 %ige Dissoziation zu Monomeren geschlossen (131, 130). Die Struktur der gasförmigen  $(\text{SeO}_3)_4$ -Ringe ist noch nicht geklärt, da sich die Ergebnisse der Elektronenbeugung (130) und der IR-Spektren (152) widersprechen.

Selentrioxid läßt sich ohne Reaktion zum Teil in Schwefeldioxid, Äther und Dioxan lösen (251). In Acetonitril tritt langsame Umsetzung ein (104). Die Oxydationskraft ist so groß, daß  $\text{HCl}$  bei  $-30^\circ\text{C}$  (45),  $\text{H}_2\text{S}$  sogar bei  $-78^\circ\text{C}$  (252) oxydiert wird. Alkohol wird durch  $\text{SeO}_3$  schon

bei  $-78^{\circ}\text{C}$  entzündet. Die Umsetzung mit KCl bzw. KBr führt nicht zu den Halogenoselenaten, sondern zu den freien Halogenen  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  (66). Nucleophile Teilchen spalten den  $(\text{SeO}_3)_4$ -Ring. Die sich dabei bildenden Verbindungen werden in den Abschnitten 7., 8.2a), c), d), f) und g) besprochen.

c) *Diselenpentoxid*  $\text{Se}_2\text{O}_5$  (99).  $\text{Se}_2\text{O}_5$  entsteht sowohl durch thermische Zersetzung von  $\text{SeO}_3$  bei  $175^{\circ}\text{C}$  als auch durch Zusammenschmelzen von  $\text{SeO}_2$  mit  $\text{SeO}_3$ . Es schmilzt bei  $224 \pm 1^{\circ}\text{C}$  unter stürmischer Zersetzung zu  $\text{SeO}_2$ . Strukturuntersuchungen sind noch nicht durchgeführt worden. Die große Leitfähigkeit der Schmelze deutet auf die Gegenwart von  $\text{SeO}^{2+}$ - und  $\text{SeO}_4^{2-}$ -Ionen hin. Die Bildungsenthalpie aus  $\text{SeO}_2$  (fest) und  $\text{SeO}_3$  (fest) beträgt  $-4,3 \pm 0,2$  kcal/Mol.

#### 4. Verbindungen des Typs X-SeO-Y

Variert man entsprechend dem Periodensystem die Substituenten X und Y wie folgt:

- 7. Hauptgruppe: F, Cl, Br
- 6. Hauptgruppe: OH, OR, OMetall
- 5. Hauptgruppe:  $\text{NH}_2$ , NHR,  $\text{NR}_2$
- 4. Hauptgruppe: Alkyl, Aryl,

dann erhält man eine Vielzahl von Verbindungen, von denen ein großer Teil bereits bekannt ist. Die Tabelle 1 gibt in gedrängter Form eine Übersicht.

##### 4.1 OSeX<sub>2</sub>-Verbindungen

a) *Selenoxidhalogenide*  $\text{OSeHal}_2$  (*Hal* = F, Cl, Br). Die früher beschriebenen Verfahren (78) zur Darstellung von  $\text{OSeF}_2$  liefern unreine Produkte. In den letzten Jahren ist  $\text{OSeF}_2$  auf folgenden Wegen erhalten worden:

1. durch Fluorierung von Selen in Gegenwart von Sauerstoff (10),
2. durch Fluorierung von  $\text{SeO}_2$  mit  $\text{F}_2$  (10, 135) sowie mit  $\text{ClF}_3$  (95),
3. durch Umsetzung von  $\text{SeF}_4$  mit den Oxiden  $\text{SeO}_2$  (10, 195),  $\text{TeO}_2$  (25, 53),  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{UO}_3$  (18) sowie mit  $\text{JO}_2\text{F}$  (11),
4. durch Halogenaustausch aus  $\text{OSeCl}_2$  mit NaF (261, 262) bzw. KF (154). Mit wasserfreiem HF entsteht kein chloridfreies Produkt (276). Die Fluorierung von  $\text{OSeCl}_2$  führt neben  $\text{OSeF}_2$  zu  $\text{SeF}_6$  und  $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$  (135). Die Umsetzung von  $\text{OSeCl}_2$  mit  $\text{FSO}_2\text{K}$  sowie mit  $\text{KHF}_2$  liefert  $\text{OSeF}_2$  nur in unbefriedigenden Ausbeuten (154). Benzoylfluorid rea-

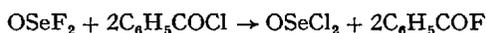
Tabelle 1. Verbindungen des Typs X-SeO-Y

	Hal	OH	OMe	OR	NR' <sub>2</sub>	R
Hal	<i>OSeHal</i> <sub>2</sub>	Hal-SeO-OH	<i>Hal-SeO</i> <sub>2</sub> <i>Me</i>	<i>Hal-SeO-OR</i>	<i>Hal-SeO-NR'</i> <sub>2</sub>	<i>Hal-SeO-R</i>
OH		<i>OSe(OH)</i> <sub>2</sub>	<i>HO-SeO</i> <sub>2</sub> <i>Me</i>	<i>HO-SeO-OR</i>	<i>HO-SeO-NR'</i> <sub>2</sub>	<i>HO-SeO-R</i>
OMe			<i>Me</i> <sub>2</sub> <i>SeO</i> <sub>3</sub>	<i>RO-SeO</i> <sub>2</sub> <i>Me</i>	<i>R</i> <sub>2</sub> <i>N-SeO</i> <sub>2</sub> <i>Me</i>	<i>R-SeO</i> <sub>2</sub> <i>Me</i>
OR				<i>OSe(OR)</i> <sub>2</sub>	<i>RO-SeO-NR'</i> <sub>2</sub>	<i>RO-SeO-R</i>
NR' <sub>2</sub>					<i>OSe(NR'</i> <sub>2</sub> <i>)</i> <sub>2</sub>	<i>R</i> <sub>2</sub> <i>N-SeO-R</i>
R						<i>OSeR</i> <sub>3</sub>

R = Alkyl, Aryl; R' = H, Alkyl, Aryl.

Von den kursiven Verbindungstypen sind einzelne oder mehrere Vertreter bereits bekannt. Wir besprechen zunächst die neueren Ergebnisse an den symmetrisch substituierten Verbindungen (X = Y).

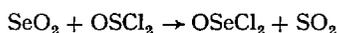
giert nicht mit  $\text{OSeCl}_2$ , da  $\text{OSeF}_2$  ein „stärkeres“ Fluorierungsmittel darstellt und vielmehr die umgekehrte Reaktion



abläuft (154).

Das  $\text{OSeF}_2$  besitzt pyramidale Struktur mit der Symmetrie  $C_s$ , wie das Ramanspektrum eindeutig zeigt (195). Die Kraftkonstanten sind in der Arbeit (147) zu finden. Mit KF bildet sich das Komplexsalz  $\text{K}[\text{OSeF}_3]$  (Abschn. 7.), mit Dialkylseleniten entstehen Fluoroselenigsäureester (Abschn. 4.2 c).

Für  $\text{OSeCl}_2$  gibt es eine Reihe von brauchbaren Darstellungsverfahren (78). Es ist neuerdings auch durch die Reaktion (154)



sowie durch partielle Hydrolyse von  $\text{SeCl}_4$  (263) zugänglich geworden.

In flüssigem  $\text{OSeCl}_2$  findet rascher Austausch mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen statt, wie Messungen mit aktivem KCl und NaCl ergeben haben (127, 112). Das früher aus Leitfähigkeitsmessungen angenommene Gleichgewicht (78)



wird dadurch gestützt. Sehr wahrscheinlich ist das  $\text{Cl}^-$ -Ion solvatisiert, da z. B. aus  $\text{KCl}/\text{OSeCl}_2$ -Lösungen das Komplexsalz  $\text{K}[\text{OSeCl}_3]$  auskristallisiert (Abschn. 7.). Die bereits früher angenommene starke Assoziation von  $\text{OSeCl}_2$  (78) wird jetzt auch durch IR-Messungen gestützt. So sinkt die  $\nu \text{SeO}$  unter Bandenverbreiterung von  $975 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CS}_2$ -Lösung auf  $947 \text{ cm}^{-1}$  in reinem  $\text{OSeCl}_2$  (225).

Kraftkonstantenberechnungen am  $\text{OSeCl}_2$  (147) ergeben für die  $\text{SeO}$ -Bindung einen kleineren Bindungsgrad als im  $\text{OSeF}_2$  (148). Die damit verbundene größere Bindungspolarität macht das  $\text{OSeCl}_2$  bereits zur Bildung von Donator-Acceptor-Komplexen geeignet (Abschn. 7.). Mit  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  (65),  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  (225) und  $\text{OPCl}_3$  (2) verläuft die Umsetzung jedoch weiter zum  $\text{SeCl}_4$  und den Oxiden  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wenn man  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{OSeCl}_2$  jedoch in  $\text{CCl}_4$  umsetzt, dann ist das Addukt  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{OSeCl}_2$  isolierbar, das erst in der Hitze in  $\text{TiO}_2$  und  $2\text{SeCl}_4$  zerfällt (225).  $\text{OSeCl}_2$  reagiert mit Äthanolüberschuß zum Chloroselenigsäureäthylester (78, 192), nicht aber mit Methanol (155). Die Bildung des Methylsters erfolgt nur in geringem Maße.

Das bereits bekannte  $\text{OSeBr}_2$  (78) ist vor kurzem auch aus  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{OSeCl}_2$  zugänglich geworden (105).

b) *Selenige Säure  $\text{OSe}(\text{OH})_2$  und Salze.* Für das  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ -Molekül sind die beiden Strukturen  $\text{OSe}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}-\text{SeO}_2-\text{OH}$  denkbar. Während

frühere Untersuchungen zu widersprechenden Ergebnissen führten (78), haben in den letzten Jahren Röntgenkristallstrukturanalysen (274), Ramanspektren (229, 268, 269) sowie IR-Spektren (40, 62, 229) übereinstimmend gezeigt, daß die selenige Säure im Kristall, im geschmolzenen Zustand sowie in wäßriger Lösung ausschließlich in der Form  $\text{OSe}(\text{OH})_2$  vorliegt. Das  $\text{SeO}$ -Gerüst hat die Symmetrie  $C_s$ . Die große Polarität der  $\text{SeO}$ -Bindungen führt zur Ausbildung starker H-Brücken, die die pyramidalen  $\text{SeO}_3$ -Gruppen im Kristall zusammenhalten (274). Aus der Änderung der Linienbreite und der Wellenzahl der  $\text{Se}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande beim Übergang

Kristall  $\rightarrow$  Schmelze  $\rightarrow$  ges. wäßrige Lösung  $\rightarrow$  verd. wäßrige Lösung

läßt sich schließen (229), daß in der Schmelze und in konzentrierten wäßrigen Lösungen noch Assoziate vorliegen, die erst beim Verdünnen entasoziiieren. In der Gasphase ist die Säure nicht existenzfähig (77). Es findet bereits in der Schmelze beginnende Wasserabspaltung statt. Bei  $175^\circ\text{C}$  entsteht dabei die Säure  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_5$  (269).

In alkoholischer Lösung erfolgt entgegen anderen Annahmen (62, 78) weitgehende Veresterung zu alkylseleniger Säure und Dialkylselenit, wie Ramanspektren und präparative Untersuchungen zeigen (233) (Abschn. 13.).

In wäßrigen  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SeO}_3$ - bzw.  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SeO}_3$ -Lösungen wird auf Grund von spektrophotometrischen Messungen die Bildung von komplexen halogenoselenigen Säuren unbekannter Struktur mit der Zusammensetzung  $\text{HHal}:\text{H}_2\text{SeO}_3 = 2:1$  (73) sowie  $4:1$  (278, 279) angenommen.

Seit langem ist bekannt, daß  $\text{SO}_2$  in wäßriger Lösung  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  zu Selen reduziert (78). Dabei bilden sich in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis intermediär Selenopolythionsäuren (78). In neueren Arbeiten ist gezeigt worden, daß beim Verhältnis  $\text{H}_2\text{SeO}_3:\text{SO}_2 = 2:5$  quantitativ die Säure  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6$  entsteht, deren Kaliumsalz dargestellt werden konnte (287). Das Anion  $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  bildet sich neben  $\text{Se}_3\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  auch bei der Umsetzung von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  mit 4 Molen  $\text{SeSO}_3^{2-}$  (280). Die Kinetik der Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  und  $\text{SO}_2$  ist ebenfalls untersucht worden (86).

In Analogie zur selenigen Säure sind auch für das Hydrogenselenition 2 Strukturen denkbar. Aus Raman- und IR-Messungen an  $\text{NaHSeO}_3$  und  $\text{KHSeO}_3$  sowie deren wäßrigen Lösungen ergibt sich im Gegensatz zum  $\text{HSO}_3^-$ -Ion, das eine SH-Bindung besitzt (236), pyramidale Konfiguration (Punktgruppe  $C_s$ ) mit einer OH-Bindung (231, 232).  $\text{NaHOSeO}_2$ -Kristalle bestehen aus parallelen Ketten von  $\text{HOSeO}_2^-$ -Ionen, die durch dimere  $(\text{HOSeO}_2^-)_2$ -Ionen über H-Brücken verknüpft sind. In den  $(\text{HOSeO}_2^-)_2$ -Ionen liegen  $\text{SeO}$ -Vierringe mit einem  $\text{SeOSe}$ -Winkel von  $93^\circ$  vor (108).

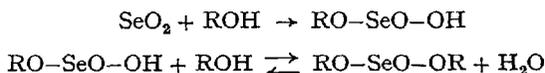
Die thermische Dehydratation von Hydrogenseleniten führt zu Diseleniten. Sie ist beim Natrium- (194) und Pb-Salz (126) thermogravimetrisch verfolgt worden. Ramanuntersuchungen zeigen (232), daß die Wasserabspaltung bereits in wäßrigen Lösungen abläuft, wobei sich das Gleichgewicht  $2\text{HOSeO}_2^- \rightleftharpoons \text{Se}_2\text{O}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$  ausbildet, das sich mit zunehmender Verdünnung nach links verschiebt. In alkoholischer Lösung werden  $\text{HOSeO}_2^-$ -Ionen zu  $\text{ROSeO}_2^-$ -Ionen verestert (169). Diese Reaktion kann zur präparativen Darstellung von Alkalialkylseleniten verwendet werden (Abschn. 4.2 e)).

Das  $\text{SeO}_3^{2-}$ -Ion besitzt die Symmetrie  $C_{3v}$ , wie die 4 Ramanlinien wäßriger  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ -Lösungen zeigen (226). In den IR-Kristallspektren vieler Selenite findet man infolge von Kationen- und Symmetrieeinflüssen oft Bandenvermehrungen (194, 193, 198), die auf niedrigere Symmetrie im Kristallgitter hinweisen. (Die wiedergegebenen Spektren sind zum Teil leider nicht einwandfrei.) An den Seleniten  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (70),  $\text{PbSeO}_3$  (187),  $\text{MgSeO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (63) und  $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (76) sind Kristallstrukturuntersuchungen durchgeführt worden. Während viele Selenite bei der normalen Darstellung als flockige Niederschläge anfallen, kann man unter hydrothermalen Bedingungen gut ausgebildete Einkristalle erhalten, wie am  $\text{CoSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSeO}_3$  gezeigt wurde (72). Die Selenite  $\text{MgSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind isostrukturell (71). Von vielen Seleniten sind Löslichkeitsprodukte bestimmt worden (259, 260, 3). Thermodynamische Daten liegen von den Verbindungen  $\text{SrSeO}_3$  (207) und  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  (208) vor. In einer Reihe von Arbeiten wird das thermische Verhalten vieler Selenite untersucht (126, 193, 188, 32, 283, 74, 1). Von  $\text{UO}_2\text{SeO}_3$  sind Doppelsalze mit Li-, Na-, K-,  $\text{NH}_4$ - und Mg-Selenit dargestellt worden (32).

Seit langem sind Alkaliverbindungen des Typs  $\text{MeH}_3(\text{SeO}_3)_2$  bekannt (78), die aus äquimolaren Lösungen von  $\text{MeHOSeO}_2$  und  $(\text{HO})_2\text{SeO}$  auskristallisieren. Aus unlängst ausgeführten Kristallstrukturanalysen am  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (30, 31) und  $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$  (264) geht nun hervor, daß im Gitter  $\text{OSe}(\text{OH})_2$ -Moleküle und  $\text{HOSeO}_2^-$ -Ionen durch H-Brücken zu langen Ketten vereinigt sind. Die Ketten werden durch die  $\text{Me}^+$ -Ionen zusammengehalten. Die Struktur des Anionengerüsts bedingt bemerkenswerte ferroelektrische, dielektrische, piezoelektrische und pyroelektrische Eigenschaften sowie Anomalien der spezifischen Wärme, die in den letzten Jahren Gegenstand mehrerer Untersuchungen waren (184, 107, 19, 123, 20).

c) *Dialkylselenite*  $\text{OSe}(\text{OR})_2$ . Im Gegensatz zu früheren Auffassungen (78, 192) haben raman-spektroskopische Untersuchungen gezeigt (233), daß das Selendioxid beim Lösen in Alkohol unter Aufspaltung der Ket-

tenstruktur vollständig in alkylselenige Säure übergeht, die mit Dialkylselenit in einem Veresterungsgleichgewicht vorliegt:



Da man das bei der Veresterung entstandene Wasser bei schwerflüchtigen Alkoholen einfach durch Erwärmen und Durchleiten eines trockenen Luftstromes (103), im Falle des Äthanols durch azeotrope Destillation mit Benzol (128) entfernen kann, kommt man in diesen Fällen zu sehr guten Ausbeuten an Dialkylseleniten. Die anderen Ester können aus Diäthylselenit durch Umesterung leicht gewonnen werden. Die Umesterung verläuft bereits bei Raumtemperatur (233, 103). Die Darstellung von Dialkylseleniten gelingt auch durch Umsetzung alkoholischer  $\text{SeO}_2$ - bzw.  $(\text{HO})_2\text{SeO}$ -Lösungen mit Diazomethan (233, 92). Hierbei wird die alkylselenige Säure  $\text{RO-SeO-OH}$  zunächst zum gemischten Ester  $\text{RO-SeO-OCH}_3$  methyliert, der durch den überschüssigen Lösungsalkohol zum Ester  $(\text{RO})_2\text{SeO}$  umgesetzt wird. Die Umsetzung von Selendioxyd mit zweiwertigen Alkoholen führt entsprechend zu cyclischen Selenigsäureestern (275, 34, 37, 60, 227, 24). Der gemischte Ester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-SeO-OCH}_3$  entsteht aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-SeO-OH} + \text{CH}_2\text{N}_2$  (in Äther) (233), aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-SeO-Cl} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Pyridin}$  (233), aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-SeO}_2\text{Ag} + \text{CH}_3\text{J}$  (168) sowie durch partielle Methanolyse von Diäthylselenit (128).

Die Dialkylselenite hydrolysieren rascher als die Dialkylsulfite, wobei die  $\text{Se-O}$ -Bindung gespalten wird (24). Von den Estern  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SeO}$  und  $\text{CH}_3\text{O-SeO-OC}_2\text{H}_5$  sind die Raman- und IR-Spektren studiert worden (235).

*a) Selenoxiddibenzoat  $\text{OSeBc}_2$  und Selenoxiddiacetat  $\text{OSeAc}_2$ .* Das Selenoxiddibenzoat entsteht beim Zusammenschmelzen von  $\text{SeO}_2$  mit Benzoesäureanhydrid (142). Es schmilzt bei  $140^\circ\text{C}$ . Die Acetylverbindung ist auf analoge Weise nicht darstellbar. Sie kann aber aus  $\text{OSeCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in Äther gewonnen werden (144). Sie schmilzt bei  $74\text{--}75^\circ\text{C}$  und ist sehr hydrolyseempfindlich. Mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  erfolgt Solvolyse zu  $\text{OSe}(\text{OCH}_3)_2$  bzw.  $\text{OSe}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

*e) Selenoxidbis(dimethylamid)  $\text{OSe}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  und Selenoxidmethylimid  $[\text{OSeNCH}_3]_2$ .* Die Verbindung  $\text{OSe}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (Schmpkt:  $42\text{--}43^\circ\text{C}$ ) entsteht aus  $\text{OSeCl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  sowie bei der Aminolyse von Selendioxyd (170, 167) (Abschn. 12.). Sie reagiert mit  $\text{OSeCl}_2$  zu  $\text{Cl-SeO-N}(\text{CH}_3)_2$ , mit Alkoholen zu  $\text{OSe}(\text{OR})_2$ , mit Wasser zu  $\text{OSe}(\text{OH})_2$ . Bereits bei Raumtemperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von destillativ abtrennbarem  $\text{Se}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  sowie anderen nicht faßbaren Zerfallsprodukten.

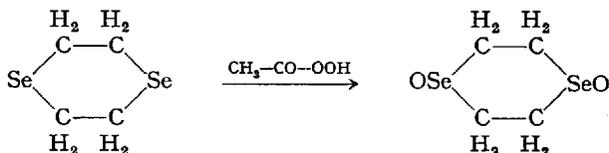
Die Umsetzung von  $\text{OSeCl}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  führt neben einem hochpolymeren Produkt zu dimerem  $(\text{OSeNCH}_3)_2$ , in dem ein SeN-Vierring vorliegt (79). Das Monomere  $\text{O}=\text{Se}=\text{NCH}_3$  konnte im Gegensatz zur analogen Schwefelverbindung nicht nachgewiesen werden, da die SeN-Doppelbindung starke Polymerisationstendenz besitzt.

Die höheren Alkylderivate sind schon bei tiefen Temperaturen instabil und konnten in Substanz nicht gefaßt werden (170, 79).

f) *Dialkyl- und Diarylselenoxide*  $\text{OSeR}_2$ . Die bis zum Jahre 1955 erschienenen Arbeiten über Selenoxide sind von H. Rheinboldt zusammengefaßt worden (192). Ein neues, allgemein anwendbares Darstellungsverfahren von Selenoxiden beruht auf der Ozonisierung von Dialkyl- bzw. Diarylseleniden (12). Alkylarylselenoxide kann man durch Oxydation der entsprechenden Selenide mit Salpetersäure erhalten (28).

Das Dimethylselenoxid ist jetzt in reiner Form mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SeBr}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Methanol zugänglich geworden (166). Es schmilzt bei  $94\text{--}95^\circ\text{C}$  und ist in Methanol sowie Wasser sehr gut löslich. In 0,1 N wäßriger Lösung liegt es monomer vor und ist weder assoziiert noch zum Dihydroxid  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}(\text{OH})_2$  hydratisiert. In saurer Lösung bildet sich das Acidiumion  $[(\text{CH}_3)_2\text{SeOH}]^+$ , wie die Ramanpektren zeigen (166).

Das cyclische 1,4-Diselenandioxid ist aus dem 1,4-Diselenan mit Peroxoessigsäure dargestellt worden (80):



Es reagiert wie alle Selenoxide mit  $\text{HCl}$  zum Chlorid  $\text{Cl}_2\text{Se}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2$  und mit  $\text{HNO}_3$  zum Diacidiumdinitrat  $[\text{HOSe}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SeOH}](\text{NO}_3)_2$ . Letzteres entsteht auch durch Umsetzung von 1,4-Diselenan mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (80).

Selenoxide werden in essigsaurem Medium von Dialkyl- und Diarylsulfiden zu Seleniden reduziert:



Bei der polarografischen Reduktion erfolgt die Aufnahme der 2 Elektronen gemäß



in einem Schritt (67). Von einigen Selenoxiden sind UV-Spektren gemessen worden (28, 255, 27).

#### 4.2 X-SeO-Y-Verbindungen

a) *Gemischte Selenoxidhalogenide Hal-SeO-Hal'*. Das BrSeOCl ist das einzige bisher bekannte gemischte Halogenid. Es entsteht durch Chlorierung eines Gemisches von  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SeO}_2$  bei  $-180^\circ\text{C}$ .  $K_p^{88} = 115^\circ\text{C}$ ;  $d^{20} = 3,0026 \text{ g/ml}$  (282). Das ClSeOF kann durch Vermischen von  $\text{OSeCl}_2$  und  $\text{OSeF}_2$  nicht dargestellt werden (7).

b) *Halogenoselenige Säuren Hal-SeO-OH und Salze Hal-SeO<sub>2</sub>Me*. Halogenoselenige Säuren sind noch unbekannt. Als erstes Salz einer halogenoselenigen Säure ist kürzlich das Kaliumfluoroselenit beschrieben worden (157). Es entsteht durch Verschmelzen molarer Mengen von KF und  $\text{SeO}_2$ , durch Umsetzung von  $\text{K}_2\text{SeO}_3$  mit  $\text{OSeF}_2$  sowie durch Eindampfen von  $\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{KF}$ -Lösungen (Molverhältnis 1:1) mit Flußsäure. Das Raman- und IR-Spektrum des Salzes deutet auf aufgeweitete SeF-Bindungen im Kristallgitter hin, die wahrscheinlich durch die Ausbildung von Fluorbrücken zwischen den  $\text{FSeO}_2^-$ -Ionen hervorgerufen werden. Diese Assoziationstendenz ist in geringerem Maße auch im  $\text{FSO}_2\text{K}$  vorhanden (157).

Systematische Untersuchungen an den Systemen Alkalihalogenid/Selendioxid, die noch nicht abgeschlossen sind, haben die Existenz folgender weiterer Alkalisalze von halogenoselenigen Säuren ergeben (159):  $\text{F-SeO}_2\text{Cs}$ ,  $\text{Cl-SeO}_2\text{Li}$ ,  $\text{Br-SeO}_2\text{Li}$  und  $\text{Br-SeO}_2\text{Na}$ . Sie entstehen beim Zusammenschmelzen molarer Mengen von  $\text{SeO}_2$  mit dem entsprechenden Alkalihalogenid. Ihre Existenz läßt sich IR-spektroskopisch eindeutig beweisen. Sie folgt auch aus Debye-Scherrer-Diagrammen.

In einer kurzen Notiz wird die Darstellung der Verbindung  $\text{F}_2\text{SeO}_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch Umsetzung einer  $\text{SeO}_2/\text{HF}$ -Lösung (Molverhältnis 1:2) mit Zinkoxid mitgeteilt (136).

c) *Halogenoselenigsäureester Hal-SeO-OR*. Während bis vor kurzem nur der Ester  $\text{Cl-SeO-OC}_2\text{H}_5$  bekannt war (192), sind jetzt verschiedene Fluoro-, Chloro- und Bromoselenigsäureester dargestellt worden. Ein allgemein anwendbares Verfahren besteht in der Vermischung von Selenoxidhalogeniden mit Dialkylseleniten. Auf diese Weise sind die Verbindungen  $\text{F-SeO-OCH}_3$  (155),  $\text{F-SeO-OC}_2\text{H}_5$  (155),  $\text{Cl-SeO-OCH}_3$  (155, 282),  $\text{Cl-SeO-OC}_2\text{H}_5$  (155, 282) und  $\text{Cl-SeO-OC}_4\text{H}_9$  (282) dargestellt worden.  $\text{Cl-SeO-OCH}_3$  und  $\text{Br-SeO-OCH}_3$  entstehen auch aus  $\text{OSeCl}_2$  bzw.  $\text{OSeBr}_2$  mit 1 Mol  $\text{NaOCH}_3$  (282).  $\text{OSeCl}_2$  reagiert mit Äthylenoxid bzw. Propylenoxid zu den Verbindungen  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SeO-Cl}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-O-SeO-Cl}$  (282). Der Ester  $\text{F-SeO-OC}_2\text{H}_5$  kann

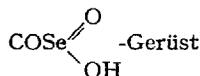
auch durch Umhalogenierung der Chlorverbindung mit KF dargestellt werden (155). Der Methylester  $\text{Cl-SeO-OCH}_3$  läßt sich mit Äthanolüberschuß bei Raumtemperatur leicht umestern, während die umgekehrte Reaktion nur in geringem Ausmaß stattfindet (155).

Die Raman- und IR - Spektren der Ester  $\text{F-SeO-OCH}_3$ ,  $\text{Cl-SeO-OCH}_3$ ,  $\text{F-SeO-OC}_2\text{H}_5$  und  $\text{Cl-SeO-OC}_2\text{H}_5$  sind eingehend studiert worden (156). Danach existieren die Äthylester in je zwei rotationsisomeren Konfigurationen, die im flüssigen Zustand in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen.

d) *Halogenoselenigsäureamide Hal-SeO-NR<sub>2</sub>*. Von dieser Verbindungsklasse sind vor kurzem die ersten Vertreter dargestellt worden. Das  $\text{Cl-SeO-N(CH}_3)_2$  entsteht sowohl durch Vereinigung äquimolarer ätherischer Lösungen von  $\text{OSeCl}_2$  und  $\text{OSe[N(CH}_3)_2]_2$  (170) als auch durch Umsetzung von  $\text{OSeCl}_2$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  im Molverhältnis 1:2 (273). Nach dem zweiten Verfahren sind auch die Verbindungen  $\text{Cl-SeO-Piperidid}$  und  $\text{Br-SeO-N(CH}_3)_2$  dargestellt worden (273). Erwartungsgemäß hydrolysieren die Verbindungen sehr schnell. Bei der Alkoholyse von  $\text{Cl-SeO-N(CH}_3)_2$  entsteht  $\text{Cl-SeO-OR}$  (170), bei der Umsetzung mit ätherischer  $\text{HCl}$  dagegen  $\text{OSeCl}_2$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ , die zum Teil zum Komplexsalz  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{OSeCl}_2]$  weiterreagieren (170) (Abschn. 7.).

e) *Alkylselenige Säuren RO-SeO-OH und Salze RO-SeO<sub>2</sub>Me*. Die methyl- und äthylselenige Säure sind schon vor längerer Zeit beim Eindunsten alkoholischer  $\text{SeO}_2$ -Lösungen in Gestalt farbloser Kristalle erhalten worden, obwohl die Ansichten über die Struktur auseinandergehen (78, 192). Ramanspektren haben gezeigt, daß diese Säuren in alkoholischen Lösungen von Selendioxid bzw. seleniger Säure im Veresterungsgleichgewicht mit den entsprechenden Dialkylseleniten vorliegen (233). Sie lassen sich leicht umestern. Die höheren alkylselenigen Säuren mit  $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  sind durch Zusammenschmelzen des Alkohols mit überschüssigem Selendioxid dargestellt worden (103).

Nach Ramanspektren besitzt das



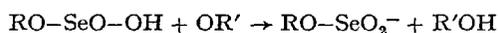
verzerrt pyramidale Struktur (Punktgruppe  $\text{C}_1$ ) (234). Der Zusammenhalt im Gitter erfolgt durch starke H-Brücken. Im Raman-Spektrum der äthylselenigen Säure treten im Bereich der  $\nu \text{ Se-OH}$  und  $\nu \text{ Se-OC}$  drei Ramanlinien auf statt der erwarteten zwei. Früher wurde eine Aufspaltung der  $\nu \text{ Se-OH}$  angenommen (234). Tatsächlich haben jetzt viele Spektren anderer Äthoxy-Selen-Verbindungen gezeigt, daß die  $\nu \text{ Se-OC}$  doppelt

auftritt und die Ursache in der Gegenwart von Rotationsisomeren, die durch behinderte Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die C—O-Bindung entstehen, zu suchen ist.

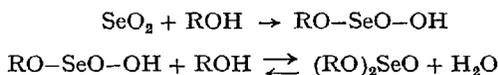
Salze der alkylselenigen Säuren sind erst vor kurzem dargestellt worden (168). Sie entstehen bei der Umsetzung von Alkalialkoholaten mit

- a) alkylselenigen Säuren in Dioxan,
- b) alkoholischen  $\text{SeO}_2$ -Lösungen,
- c) alkoholischen  $(\text{RO})_2\text{SeO}/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen (Molverhältnis Ester:Wasser = 1:1).

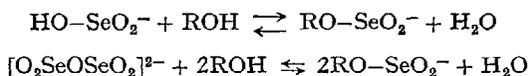
Alle drei Methoden beruhen auf der Reaktion



Die Verfahren b) und c) sind anwendbar, da alkoholische Lösungen von  $\text{SeO}_2$  sowie die eines äquimolaren Gemisches von  $(\text{RO})_2\text{SeO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch die Reaktionen

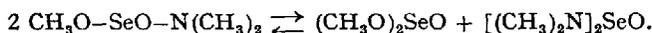


gleiche Zusammensetzung haben (233). Alkalialkylselenite können weiterhin aus alkoholischen Lösungen von Hydrogenseleniten oder Diseleniten mit Dioxan ausgefällt werden (168). Bei diesen Verfahren macht man sich die Reaktionen



zunutze, die bei genügendem Alkoholüberschuß vollständig ablaufen. Die von den Salzen  $\text{CH}_3\text{O—SeO}_2\text{Na}$ ,  $-\text{K}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—SeO}_2\text{Na}$  und  $-\text{K}$  erhaltenen Raman- und IR-Spektren lassen sich eindeutig den  $\text{RO—SeO}_2^-$ -Anionen mit pyramidalem  $\text{SeO}$ -Gerüst (Symmetrie  $\text{C}_s$ ) zuordnen (169). Die Lage der Alkylgruppen ist nicht bekannt. Die  $\text{RO—SeO}_2^-$ -Ionen hydrolysieren rasch zu  $\text{HO—SeO}_2^-$ -Ionen und werden bereits bei Raumtemperatur rasch umgeestert (168).

f) *Alkylselenigsäureamide*  $\text{RO—SeO—NR}'_2$  ( $\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{H}$ ) (170). Das einzige bisher untersuchte Amid einer alkylselenigen Säure ist das Methylselenigsäuredimethylamid. Es ist bei Raumtemperatur nur im Gleichgewicht mit  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$  existenzfähig entsprechend der Gleichgewichtsreaktion



Man erhält es aus  $\text{Cl-SeO-OCH}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , durch partielle Methanolyse von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$  sowie durch Vermischen von  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ .

g) *Seleninsäuren*  $R\text{-SeO-OH}$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ) und Salze. Über diese seit langem bekannte Substanzklasse hat *Rheinboldt* 1955 ausführlich berichtet (192). Die Eigenschaften der Seleninsäuren und die Verfahren zu ihrer Darstellung sind so eingehend studiert worden, daß in den letzten Jahren nur wenige neue Erkenntnisse gewonnen worden sind. Bemerkenswert ist die Darstellung der Trifluormethanseleninsäure  $\text{F}_3\text{C-SeO-OH}$  durch Oxydation von  $(\text{F}_3\text{C})_2\text{Se}_2$  mit konzentrierter Salpetersäure sowie durch Hydrolyse von  $\text{F}_3\text{CSeCl}_3$  mit feuchter Luft (36, 15). Die Säure schmilzt bei  $118,5\text{--}119^\circ\text{C}$  und zersetzt sich bei  $205^\circ\text{C}$ . Die Acidität ist gegenüber der Methylverbindung  $\text{CH}_3\text{-SeO-OH}$  erwartungsgemäß sehr stark angestiegen.

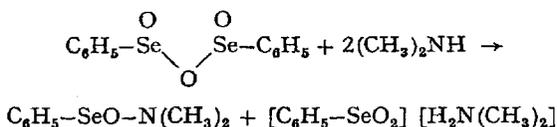
Aus einer Röntgenkristallstrukturanalyse der Benzolseleninsäure folgt pyramidale Konfiguration mit kurzen intermolekularen H-Brücken ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Abstand =  $2,52 \text{ \AA}$ ), die die Moleküle zu unendlich langen Ketten verbinden (21). Von aromatischen Seleninsäuren sind die UV- (28, 29) und IR-Spektren (40), von aliphatischen Seleninsäuren die Raman- und IR-Spektren (174) studiert worden. Danach sind die Seleninsäuren auch in Lösung über H-Brücken assoziiert. Nach (174) liegt die Äthanseleninsäure im gelösten Zustand in zwei rotationsisomeren Konfigurationen vor, die durch behinderte Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die SeC-Bindung entstehen. Das folgt aus der Verdoppelung der SeC-Valenzfrequenz ( $540 + 573 \text{ cm}^{-1}$ ) (174). Im Kristallspektrum ist die Bande bei  $540 \text{ cm}^{-1}$  verschwunden. Von den Alkalisalzen der aromatischen Seleninsäuren sind IR-Spektren (40), von denen der aliphatischen Seleninsäuren Raman- und IR-Spektren (173) untersucht worden. Daraus folgt u. a., daß auch das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_2^-$ -Anion in wäßriger Lösung in zwei rotationsisomeren Formen vorliegt. Die SeC-Valenzbanden liegen bei  $533$  und  $566 \text{ cm}^{-1}$ . Auch hier verschwindet die Bande mit der kleineren Wellenzahl im Kristallspektrum. Man darf daher dem stabileren Isomeren der Säure und des Anions die Bande mit der höheren Wellenzahl zuordnen. Die Struktur der Isomeren ist mit Sicherheit noch nicht angebar.

h) *Seleninsäureester*  $R\text{-SeO-OR'}$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $R' = \text{Alkyl}$ ). Bis vor kurzem sind in der Literatur nur einige aromatische Seleninsäureester beschrieben worden. Es handelt sich um den Methyl- bzw. Äthylester der 2-Naphthalinseleninsäure (119), den Methylester der p-Biphenylseleninsäure (81) und den Äthylester der Benzolseleninsäure (12). Letzterer wurde durch Ozonisierung von Diphenyldiselenid und anschließender Äthanolyse des entstandenen Benzolseleninsäureanhydrids sowie durch Ozonisierung von Phenylselenchlorid und Umsetzung des

gebildeten  $C_6H_5-SeO-Cl$  mit Natriumäthylat dargestellt (12). Die anderen drei konnten durch Umsetzung der Natriumsalze mit  $Cl-CO-OCH_3$  bzw.  $Cl-CO-OC_2H_5$  erhalten werden. Die ersten aliphatischen Seleninsäureester sind kürzlich durch Reaktion der Silbersalze  $CH_3-SeO_2Ag$  und  $C_2H_5-SeO_2Ag$  mit Alkyljodiden dargestellt worden (171). Ältere Versuche (192) scheiterten, weil die große Hydrolyseempfindlichkeit und die thermische Instabilität der aliphatischen Seleninsäureester nicht genügend beachtet wurde. Seleninsäureester lassen sich sehr leicht umestern (171). Die Raman- und IR-Spektren der Ester  $CH_3-SeO-OCH_3$ ,  $CH_3-SeO-OC_2H_5$ ,  $C_2H_5-SeO-OCH_3$  und  $C_2H_5-SeO-OC_2H_5$  sind eingehend untersucht worden (172). Daraus ergibt sich, daß die Ester  $CH_3-SeO-OC_2H_5$ ,  $C_2H_5-SeO-OCH_3$  und  $C_2H_5-SeO-OC_2H_5$  infolge behinderter Drehbarkeit der  $CH_3$ -Gruppen um die CSe- bzw. CO-Bindung wahrscheinlich in rotationsisomeren Formen vorliegen.

i) *Seleninsäurehalogenide*  $R-SeO-Hal$  ( $R = Alkyl, Aryl$ ). In einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit (176a) gelang die Darstellung des Methanseleninsäurechlorids  $CH_3-SeO-Cl$  (Fp.  $81^\circ C$ ) als erstem aliphatischen Seleninsäurehalogenid durch Ozonisierung von  $CH_3SeCl$  in Chloroform bei  $-50^\circ C$ . Das thermisch sehr instabile  $CH_3SeCl$  erhält man durch vorsichtige Chlorierung von  $(CH_3)_2Se_2$  in Chloroform bei  $-50^\circ C$ . Das  $CH_3-SeO-Cl$  hydrolysiert zu  $[CH_3Se(OH)_2]Cl$ . Bei der Alkoholyse entstehen die Ester  $CH_3-SeO-OR$ . Die Verbindungen  $C_6H_5-SeO-Cl$  und  $2,4-(NO_2)_2C_6H_4-SeO-Cl$  sind die beiden einzigen bisher beschriebenen Halogenide aromatischer Seleninsäuren. Sie entstehen bei der Ozonisierung von  $C_6H_5SeCl$  bzw.  $2,4-(NO_2)_2C_6H_4SeCl$  (12). Das  $C_6H_5-SeO-Cl$  ist im Vakuum sublimierbar und schmilzt bei  $75^\circ C$ . An feuchter Luft entsteht  $[C_6H_5Se(OH)_2]Cl$ . Mit  $NaOC_2H_5$  bildet sich der Äthylester  $C_6H_5-SeO-OC_2H_5$ .

j) *Seleninsäureamide*  $R-SeO-NR'_2$  ( $R = Alkyl, Aryl, R' = H, Alkyl$ ) (161). In der Literatur sind noch keine Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben worden. In einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit gelang jetzt die Darstellung des Benzolseleninsäuredimethylamids als erstem Amid einer Seleninsäure nach folgender Umsetzung (161):



Es schmilzt bei  $26^\circ C$ . Bei der Hydrolyse entsteht die Benzolseleninsäure, bei der Alkoholyse der entsprechende Ester. Durch Umaminierung mit  $CH_3NH_2$  bzw.  $NH_3$  entstehen die Amide  $C_6H_5-SeO-NHCH_3$  und  $C_6H_5-SeO-NH_2$ . Das Methylamid schmilzt bei  $60-62^\circ C$ . Vom Amid ist der

Schmelzpunkt wegen Zersetzung nicht bestimmbar. Der Schmelzpunktanstieg in der Reihe

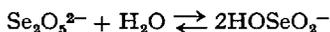


wird durch N-H...O-Brücken verursacht, die IR-spektroskopisch nachgewiesen worden sind.

## 5. Verbindungen des Typs X-SeO-O-SeO-Y

Variiert man die Substituenten wie bei den X-SeO-Y-Verbindungen (Abschn. 4.), dann ergeben sich wieder eine Vielzahl möglicher Verbindungen, von denen bisher nur wenige bekannt geworden sind.

*a) Diselenige Säure (HO)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Salze.* Die diselenige Säure entsteht bei vorsichtigem Entwässern von H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> bei 172–175°C (269). Aus dem Ramanspektrum der Schmelze ergibt sich eine Struktur mit SeOSe-Bindung. Die Eigenschaften sind nicht studiert worden. Im Gegensatz zum Disulfition, das die Struktur [O<sub>2</sub>S-SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> mit einer S-S-Bindung besitzt, kommt dem Diselenition die Konstitution [O<sub>2</sub>SeOSeO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> mit einer gewinkelten SeOSe-Brücke zu. Das folgt aus den Raman- und IR-Spektren der Diselenite des Natriums, Kaliums und Ammoniums (230). Die [O<sub>2</sub>SeOSeO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Struktur wird auch aus den IR-Spektren der Salze BaSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und CaSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgeleitet (194a). Die Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>-Ionen entstehen durch intermolekulare Wasserabspaltung aus HOSeO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen schon in wäbriger Lösung, wie die Ramanspektren von Me<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und MeHOSeO<sub>2</sub>-Lösungen (Me = Na, K) zeigen, die infolge des Gleichgewichtes



identisch sind (232). Von den Salzen Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O (194, 193), PbSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (126) und ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (197) ist das thermische Verhalten untersucht worden. (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht bei 150–200°C aus (UO<sub>2</sub>)(HOSeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (32).

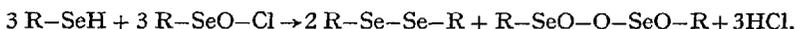
Das einzige bisher in der Literatur beschriebene Polyselenit ist das Zinktetraselenit ZnSe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (197).

*b) Seleninsäureanhydride R-SeO-O-SeO-R (R = Alkyl, Aryl).* Seleninsäureanhydride sind bisher wie folgt dargestellt worden:

1. durch Dehydratation von Seleninsäuren bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck,
2. durch Ozonisierung von Dialkyl- bzw. Diaryldiseleniden



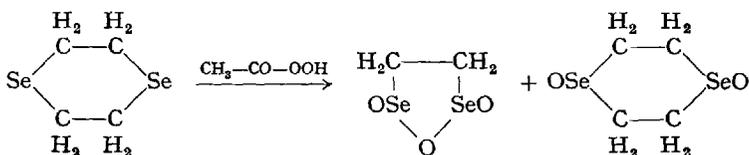
3. durch Oxydation von Diseleniden mit t-Butylhydroperoxid,
4. durch Umsetzung von Arylselenolen mit Seleninsäurechlorid



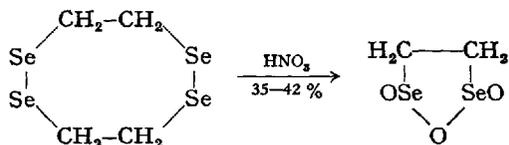
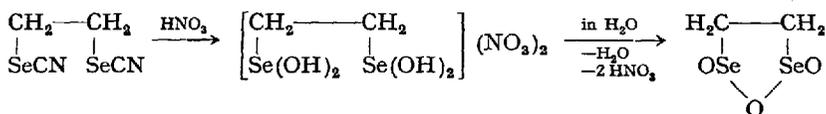
Nach diesen Verfahren sind folgende Verbindungen erhalten worden:

- nach 1.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SeO}]_2\text{O}$  (52),  $[\alpha\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-SeO}]_2\text{O}$  (22)
- nach 2.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SeO}]_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{-SeO}]_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SeO}]_2\text{O}$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-SeO}]_2\text{O}$ ,  
 $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-SeO-O-SeO-C}_6\text{H}_5$  (12);  $[\text{CH}_3\text{-SeO}]_2\text{O}$  und  
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-SeO}]_2\text{O}$  (161),
- nach 3.  $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SeO}]_2\text{O}$ ,  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-SeO-O-SeO-C}_6\text{H}_5$  (12),
- nach 4.  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-SeO}]_2\text{O}$  (12).

Interessante Eigenschaften besitzt das einzige bekannte cyclische Anhydrid, das 1,2-Äthandiseleninsäureanhydrid. Es wurde zuerst auf mühsame Weise durch Oxydation von 1,4-Diselenan mit Peroxoessigsäure neben 1,4-Diselenandioxid in mg-Mengen erhalten (80):

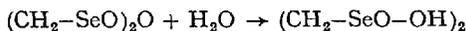


Es ist jetzt auch auf einfacherem Wege mit besseren Ausbeuten durch Oxydation von 1,2-Äthandiselenocyanat sowie von 1,2,5,6-Tetraselenacyclooctan mit  $\text{HNO}_3$  zugänglich (165):



Die SeOSe-Brücke wird im Gegensatz zu allen anderen bekannten Verbindungen mit SeOSe-Bindungen weder durch Wasser noch durch Alkohol solvolysiert. Diese besondere Stabilität des Ringes gegenüber der

offenen Struktur der 1,2-Äthandiseleninsäure ist sehr wahrscheinlich auf die bei der Reaktion

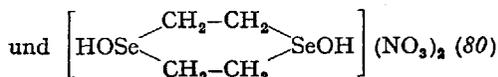
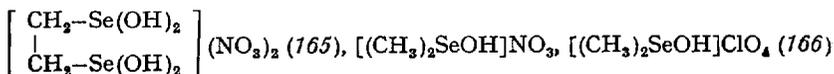


stattfindende Entropieabnahme zurückzuführen. Erst durch OH'-Ionen erfolgt Aufspaltung (165). Nach einer Röntgenkristallstrukturanalyse liegt um die Selenatome pyramidale Valenzkonfiguration vor. Die exotändigen O-Atome befinden sich in trans-Stellung zueinander (83). Das IR-Spektrum bestätigt die Ringstruktur (165). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen die Salze  $(\text{CH}_2-\text{SeO}_3\text{K})_2$  und  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SeO}_3\text{K}$  (Abschn. 8.2 f)). Die Solvolysereaktionen der Anhydride werden in Abschnitt 12. besprochen.

c) *Halogenodiselenige Säuren Hal-SeO-O-SeO-OH und Salze (159)*. Halogenodiselenige Säuren sind nicht bekannt. In einer unpublizierten und noch nicht abgeschlossenen Arbeit gelang aber kürzlich die Darstellung einiger Alkalisalze durch Zusammenschmelzen von Alkalihalogeniden mit  $\text{SeO}_2$  im Molverhältnis 1:2 (159). Es sind die Verbindungen  $\text{Cl}-\text{Se}_2\text{O}_4\text{K}$ ,  $\text{Br}-\text{Se}_2\text{O}_4\text{K}$ ,  $\text{Cl}-\text{Se}_2\text{O}_4\text{Cs}$  und  $\text{Br}-\text{Se}_2\text{O}_4\text{Cs}$ . Sie schmelzen bei 216°C, 211°C, 263°C und 266°C. Ihre Existenz konnte mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen, IR-Spektren und thermischen Analysen sichergestellt werden. In den IR-Spektren sind Banden der endständigen anionischen  $\text{SeO}_2$ -Gruppen nicht auffindbar, was darauf hindeutet, daß im Gitter keine isolierten  $\text{Hal}-\text{Se}_2\text{O}_4^-$ -Ionen vorliegen. Sehr wahrscheinlich sind die Anionen über Halogen- und Sauerstoffbrücken hochpolymer verknüpft.

## 6. Acidiumsalsze

Beim Übergang von SO- zu entsprechenden SeO-Verbindungen steigt die Polarität und damit die Basizität der XO-Bindung stark an (148) (Abschn. 2.). Unter den SeO-Verbindungen weisen die des Se(IV) und darunter wieder die aliphatischen und aromatischen Seleninsäuren sowie Selenoxide erwartungsgemäß eine besonders große Basizität auf. Infolgedessen sind sie in der Lage, im Gegensatz zu den Sulfinsäuren und Sulfoxiden stabile Acidiumsalsze zu bilden (192). In der letzten Zeit sind folgende Acidiumsalsze dargestellt worden:



Das erste Salz ist aus  $(\text{CH}_2\text{SeCN})_2$  und konz.  $\text{HNO}_3$ , das zweite und dritte aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$  und  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HClO}_4$ , das letzte aus  $\text{Se}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_2\text{Se}$  und konz.  $\text{HNO}_3$  erhalten worden.

Am Beispiel der Verbindungen  $[\text{CH}_3\text{—Se}(\text{OH})_2]\text{Cl}$  und  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{—Se}(\text{OH})_2]\text{Cl}$  ist mit Hilfe der Raman- und IR-Spektroskopie gezeigt worden, daß im Kristallgitter pyramidale  $[\text{R—Se}(\text{OH})_2]^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen vorliegen (175). Ältere Strukturvorstellungen sind damit hinfällig geworden. In wäßriger Lösung erfolgt teilweise Dissoziation der  $[\text{R—Se}(\text{OH})_2]^+$ -Ionen zur Seleninsäure. Das Ion  $[\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Se}(\text{OH})_2]^+$  liegt in wäßriger Lösung infolge behinderter Drehbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe um die CSe-Bindung in zwei rotationsisomeren Konfigurationen vor (175).

Die Basizität der selenigen Säure ist geringer als die der Seleninsäuren und Selenoxide. Sie bildet daher nur noch mit  $\text{HClO}_4$  ein Addukt der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{HClO}_4$  (78). Das Ramankristallspektrum dieser bei 32–33°C schmelzenden Verbindung zeigt eindeutig, daß im Gitter pyramidale  $[\text{Se}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen (Pkt.gr.  $\text{C}_{3v}$ ) neben verzerrt tetraedrischen  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen vorliegen (162). Aus den berechneten Kraftkonstanten wird geschlossen, daß im  $[\text{Se}(\text{OH})_3]^+$ -Ion starke  $\sigma$ -Bindungen und sogar  $p_\pi d_\pi$ -Bindungsanteile vorliegen.

## 7. Donator-Acceptor-Komplexe von $\text{SeO}_3$ und $\text{OSeX}_2$ -Verbindungen

a)  $D \rightarrow \text{SeO}_3$ -Verbindungen ( $D = \text{Donatormolekül}$ ). Das  $(\text{SeO}_3)_n$ -Molekül wird durch nucleophile Verbindungen unter Bildung von  $D \rightarrow \text{SeO}_3$ -Addukten aufgespalten, was einer Stabilisierung des monomeren  $\text{SeO}_3$  gleichkommt. Als Donatormoleküle wurden bisher Pyridin, Dioxan, Diäthyläther und Diäthylsulfid gefunden (251, 45, 252). Man muß annehmen, daß die Reaktionen von HF, HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ , ROH etc. mit Selenitoxid über derartige Addukte ablaufen. Durch Protonenwanderung erfolgt Stabilisierung.

b)  $\text{OSeX}_2$ -Verbindungen als Aczeptormoleküle. In der letzten Zeit sind einige Addukte der Verbindungen  $\text{OSeF}_2$ ,  $\text{OSeCl}_2$ ,  $\text{OSeBr}_2$  und  $\text{OSe}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) dargestellt und untersucht worden, in denen sich das Se-Atom als Elektronenacceptor betätigt. Es handelt sich um folgende Komplexe:

mit  $\text{OSeF}_2$ :  $\text{K}[\text{OSeF}_3]$  (158)

mit  $\text{OSeCl}_2$ :  $\text{K}[\text{OSeCl}_3]$  (158),  $\text{OSeCl}_2 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$  (117),  $\text{OSeCl}_2 \cdot 2\text{Py}$  (116),  $\text{OSeCl}_2 \cdot 2\text{Dioxan}$  (282),  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl} \cdot n\text{OSeCl}_2$  ( $n = 5, 3, 2$ ) (2),  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl} \cdot 5\text{OSeCl}_2$  (2)

mit  $\text{OSeBr}_2$ :  $\text{OSeBr}_2 \cdot \text{Dioxan}$  (282)

mit  $\text{OSe(OR)}_2$ :  $\text{K[OSe(OCH}_3)_3]$ ,  $\text{K[OSe(OC}_2\text{H}_5)_3]$  (158)

Vom Addukt  $\text{OSeCl}_2 \cdot 2\text{Py}$  liegt eine Kristallstrukturanalyse vor (116). Danach ist das Koordinationspolyeder um das Se-Atom näherungsweise tetragonal-pyramidal. Die zwei N-Atome und die zwei Cl-Atome sitzen in trans-Stellung in der Basisfläche. In der Spitze befindet sich das O-Atom. Das freie Elektronenpaar besetzt die sechste Koordinationsstelle in trans-Stellung zum O-Atom.

An den Komplexen  $\text{K[OSeF}_3]$ ,  $\text{K[OSeCl}_3]$ ,  $\text{K[OSe(OCH}_3)_3]$  und  $\text{K[OSe(OC}_2\text{H}_5)_3]$  sind Raman- und IR-Untersuchungen durchgeführt worden (158). Die Spektren deuten auf isolierte  $[\text{OSeX}_3]^-$ -Anionen im Gitter hin, in denen die X-Liganden ungleichartig gebunden sind. Von den dafür drei möglichen verzerrt trigonal-bipyramidalen Konfigurationen wird die Struktur mit 2 X-Liganden in axialer Stellung sowie dem dritten X-Liganden, dem O-Atom und dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Anordnung als die wahrscheinlichste angesehen.

Von den anderen Komplexen liegen keine Strukturangaben vor. Sehr wahrscheinlich wird auch in diesen das Se-Atom als Acceptor wirken. In den Addukten  $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl} \cdot n\text{OSeCl}_2$  liegen möglicherweise solvatisierte  $[\text{OSeCl}_3]^-$ -Ionen vor.

c) *OSeX<sub>2</sub>-Verbindungen als Donatormoleküle.* Aus Schwingungsspektren und daraus berechneten SeO-Valenzkraftkonstanten folgt mit abnehmender Substituentenelektronegativität eine Verminderung des SeO-Bindungsgrades mit gleichzeitiger Vergrößerung der Bindungspolarität (148). In der Reihe



wird daher die Donatorstärke des O-Atoms und damit die Stabilität der  $\text{X}_2\text{SeO} \rightarrow$  Acceptor-Komplexe anwachsen. Mit dieser Reihe sind qualitative Messungen der Reaktionsenthalpie von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}$  und  $\text{Cl}_2\text{SeO}$  mit  $\text{SbCl}_5$  als Acceptor im Einklang (118, 115). Folgende Komplexe sind bisher bekannt:

mit  $\text{OSeCl}_2$  (D):  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{D}$  (114),  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{D}$  (114),  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{D}$  (114),  
 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$  (114),  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{D}$  (114) und  $\text{K}_2[\text{ZrCl}_6] \cdot 2\text{D}$  (85),

mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$  (D):  $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{D}$  ( $n = 3, 4, 6$ ) (176),  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{D}$  (176),  
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{D}$  (176),  $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{D}$  ( $n = 2, 3$ ) (176),  
 $\text{J}_2 \cdot \text{D}$  (84),  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{D}$  (176) und  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{D}$  (176).

Von einigen substituierten Diarylselenoxiden sind 1:1-Komplexe mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $-\text{Br}_2$  und  $-\text{J}_2$  dargestellt worden (82). Vom Dimethylselenoxid

sind noch keine Komplexe beschrieben worden. Nachdem es inzwischen gelungen ist, sehr reines  $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}$  darzustellen (Abschn. 4.1 f)), sind jetzt eingehende Untersuchungen im Gange (160).

Röntgenkristallstrukturuntersuchungen sind an den Komplexen  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{OSeCl}_2$  (97) und  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OSeCl}_2$  (114) durchgeführt worden. In beiden Fällen liegt um das Acceptoratom verzerrt oktaedrische Konfiguration vor. In der Zinnverbindung sind die beiden  $\text{OSeCl}_2$ -Moleküle in cis-Stellung angeordnet.

Für einige Diarylselenoxidkomplexe mit Quecksilberhalogeniden werden  $\text{Se} \rightarrow \text{Hg}$ -Bindung angenommen (82). Das ist sehr unwahrscheinlich, da das  $4s^2$ -Elektronenpaar des Selenatoms in Verbindungen des  $\text{Se(IV)}$  nur geringe Bindungsneigung zeigt (148) (Abschn. 2.). Die basischste Stelle von  $\text{OSeX}_2$ -Verbindungen befindet sich am O-Atom. Darüberhinaus haben bisher alle IR-Spektren ein Absinken der  $\text{SeO}$ -Valenzfrequenz bei Komplexbildung ergeben (225, 176, 84), was nur mit einer  $\text{SeO} \rightarrow \text{Metall}$ -Bindung deutbar ist. Bei  $\text{R}_2\text{SO}$ -Komplexen ist wegen der größeren Basizität des  $3s^2$ -Elektronenpaares (das  $3s$ -Orbital enthält p-Anteile) und der geringeren Polarität der  $\text{SO}$ -Bindung eher die Möglichkeit zur S-Metall-Bindung gegeben (148). Tatsächlich kennt man vom Dimethylsulfoxid derartige Komplexe, wie z.B.  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  und  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  (33). Die geringere Polarität der  $\text{SO}$ -Bindung macht sich in einer verminderten Komplexstabilität bemerkbar. Das ergibt z.B. ein Vergleich der  $\Delta H^\circ$ - und  $\Delta G^\circ$ -Werte von  $\text{J}_2$ -Komplexen mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$  ( $\Delta H^\circ = -4,7$  kcal/Mol;  $\Delta G^\circ = -1,96$  kcal/Mol) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$  ( $\Delta H^\circ = -2,8$  kcal/Mol;  $\Delta G^\circ = -0,78$  kcal/Mol) (84).

## 8. Verbindungen des Typs $\text{X-SeO}_2\text{-Y}$

Bei systematischer Variation der Substituenten X und Y entsprechend dem PSE erhält man eine Vielzahl von Verbindungen, die in gleicher Weise angeordnet werden können wie die Verbindungen des Typs  $\text{X-SeO-Y}$  in der Tabelle 1. Die Zahl der stabilen  $\text{X-SeO}_2\text{-Y}$ -Verbindungen ist jedoch wegen der größeren Oxydationskraft des  $\text{Se(VI)}$  erwartungsgemäß kleiner als die entsprechender  $\text{X-SeO-Y}$ -Verbindungen, da mit leicht oxydierbaren Substituenten intramolekulare Redoxreaktionen ablaufen. Beispielsweise wird das noch unbekanntes  $\text{SeO}_2\text{Cl}_2$  im Gegensatz zum  $\text{SeOCl}_2$  bestenfalls bei sehr tiefen Temperaturen beständig sein. Ungeladene  $\text{X-SeO}_2\text{-Y}$ -Verbindungen, die bei Raumtemperatur stabil sind, hat man daher nur mit den Substituenten F, OH, OR und Aryl isolieren können. Die größere Stabilität der Anionen  $\text{X-SeO}_3^-$  erlaubt jedoch die Isolierung von Salzen mit Substituenten X, die in den Säuremolekülen  $\text{X-SeO}_2\text{-OH}$  bereits oxydiert werden. So sind z.B. die

Alkalisalze  $\text{H}_2\text{N}-\text{SeO}_3\text{Me}$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{SeO}_3\text{Me}$  bei Raumtemperatur unzer-  
setzt haltbar, während die Säuren trotz verschiedener Versuche nicht ge-  
faßt werden konnten. Andererseits läßt sich aus dem thermischen Ver-  
halten der Chloroselensäure, die sich bei  $-10^\circ\text{C}$  unter  $\text{Cl}_2$ -Entwicklung  
zersetzt (250, 41), schließen, daß die noch unbekanntenen Alkalisalze dieser  
Säure bei Raumtemperatur beständige Verbindungen sein müssen.

### 8.1 $\text{O}_2\text{SeX}_2$ -Verbindungen

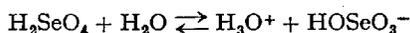
a) *Selendioxydidifluorid*  $\text{O}_2\text{SeF}_2$ .<sup>1</sup>  $\text{O}_2\text{SeF}_2$  ist 1957 sowohl durch Reaktion  
von Selentrioxid mit  $\text{AsF}_3$  (98) als auch durch Umsetzung von  $\text{BaSeO}_4$   
mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  (59) erhalten worden. Es entsteht auch bei der Fluorierung  
von  $\text{SeO}_2$  neben  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SeF}_4$  und mehreren nicht gesicherten Oxidfluoriden,  
wie  $\text{OSeF}_6$  und  $\text{Se}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$  (134). Es schmilzt bei  $-99,5 \pm 1^\circ\text{C}$  und siedet bei  
 $-8,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$  (59). Aus der Verdampfungsentropie von 25,6 cal/grad  
wird auf Assoziation im flüssigen Zustand geschlossen (59). Aus dem  
Ramanspektrum des  $\text{O}_2\text{SeF}_2$  ergibt sich die Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  (177). Die  
Umsetzung mit Dialkylselenaten führt zu Fluoroselensäurealkylestern  
(163). Die Reaktion mit Ammoniak ist im Abschnitt 10. beschrieben.

b) *Selensäure*  $\text{O}_2\text{Se}(\text{OH})_2$  und ihre Salze. Selensäure kann man nach  
verschiedenen Verfahren durch Oxydation von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  herstellen (78).  
In der letzten Zeit sind die Darstellungsbedingungen (124) und die Kine-  
tik (94) der Oxydation von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  studiert worden. Nach  
(124) soll reine Selensäure in ca. 95 %iger Ausbeute mit 40 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$   
entstehen.

In  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Kristallen liegen nach einer Röntgenstrukturanalyse ver-  
zerrte  $\text{SeO}_4$ -Tetraeder mit den SeO-Abständen 1,57, 1,57, 1,64 und 1,66 Å  
vor, die durch O—H...O-Brücken (2,61 und 2,68 Å) zusammengehalten  
werden (14). Nach Ramanspektren besitzt das SeO-Gerüst im kristalli-  
sierten und im geschmolzenen Zustand die Symmetrie  $\text{C}_{2v}$  (150). Die spe-  
zifische elektrische Leitfähigkeit der wasserfreien Selensäure beträgt bei  
 $25^\circ\text{C}$   $5,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und ist damit fast sechsmal größer als die wa-  
serfreier Schwefelsäure (151). Ramanspektroskopisch läßt sich zeigen,  
daß in wasserfreier Selensäure  $\text{HSe}_2\text{O}_7$ -Ionen vorliegen, die durch die  
autoprotolytische Reaktion

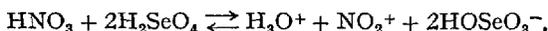


gebildet werden. Dieses Gleichgewicht ist bereits in einer 98 %igen wäß-  
rigen  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Lösung neben dem Dissoziationsgleichgewicht

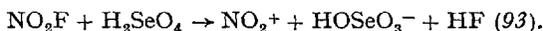


nachweisbar (151).

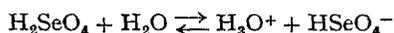
In Salpetersäure dissoziiert Selensäure nach der Gleichung



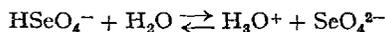
wie Ramanspektren gezeigt haben (96).  $\text{NO}_2^+$ - und  $\text{HOSeO}_3^-$ -Ionen bilden sich auch beim Lösen von  $\text{NO}_2\text{F}$  in  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ :



Gleichfalls ramanspektroskopisch ist das Dissoziationsverhalten von Selensäure in Wasser studiert worden (150, 270). Die beiden Gleichgewichte

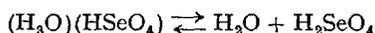


und



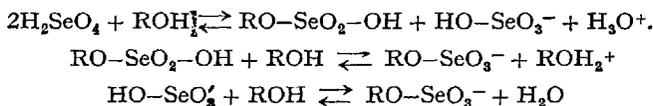
lassen sich gut verfolgen. Die 11–12 molaren  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Lösungen sind durch das Ende der primären und den Beginn der sekundären Dissoziation ausgezeichnet.

Das sog. Selensäuremonohydrat liegt im kristallisierten Zustand als Hydroniumhydrogenselenat vor, wie das Protonenresonanz- (238) und Ramankristallspektrum (150) zeigen. In der Schmelze stellt sich das Gleichgewicht



ein (150). Neben den bereits bekannten Hydraten  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sind zwei neue Hydrate  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (101, 267, 266) und  $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (267, 266) nachgewiesen worden. Es ist möglich, daß das Tetrahydrat als  $[\text{H}_3\text{O}_4][\text{HSeO}_4]$  vorliegt. Strukturuntersuchungen stehen noch aus.

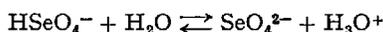
Ramanspektren von methanolischen und äthanolischen  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Lösungen zeigen, daß mit wachsendem Alkoholgehalt folgende Reaktionen ablaufen (143):



Dialkylselenate sind auch in großer Verdünnung nicht nachweisbar. Bei der Zugabe von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  fällt aus verdünnten alkoholischen  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Lösungen  $\text{RO}-\text{SeO}_3\text{K}$  aus (145).

Aus Viscositäts- und Dichtemessungen von K-, Na- und  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ -Lösungen in Selensäure wird geschlossen, daß die Solvatation der Kationen mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ -Molekeln vom  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  anwächst (272).

Das SeO-Gerüst des  $\text{HSeO}_4^-$ -Ions besitzt in wäßriger Lösung die Symmetrie  $C_{3v}$ . Die Raman- und IR-Kristallspektren der Salze  $\text{NaHSeO}_4$ ,  $\text{KHSeO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  und  $\text{AgHSeO}_4$  zeigen, daß diese Symmetrie im Kristallgitter verlorengegangen ist (149). Das  $\text{KHSeO}_4$  besitzt dieselbe Kristallstruktur wie das  $\text{KHSO}_4$  (120). Das Dissoziationsgleichgewicht



ist an wäßrigen K-, Na- und  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$ -Lösungen ramanspektroskopisch verfolgt worden (149). Die thermodynamischen Daten der  $\text{HSeO}_4^-$ -Dissoziation sind aus EMK-Messungen an wäßrigen  $\text{KHSeO}_4$ -Lösungen ermittelt worden (178, 140). Die Kraftkonstanten sind in der Arbeit (146) zu finden.

Beim Lösen von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Selensäure entsteht das Nitrosylhydrogenselenat (93a, 48). Im Gegensatz zum  $(\text{NO})(\text{HSO}_4)$  zersetzt es sich nicht unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung zum  $(\text{NO})_2\text{Se}_2\text{O}_7$ , sondern nach der Gleichung



$\text{HSeO}_4^-$ -Ionen werden in alkoholischen Lösungen zu Alkylselenationen verestert (146). Auf diese Weise kann man vor allem die Salze  $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{K}$  und  $-\text{NH}_4$  darstellen (145).

Über Selenate sind in der letzten Zeit viele Untersuchungen durchgeführt worden, die aus Platzgründen nur zitiert, aber nicht im Einzelnen besprochen werden können. So sind an den Salzen

- $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  (141),
- $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (4),
- $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4$  (68),
- $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$  (68) (89),
- $\text{Ti}_2\text{SeO}_4$  (68) (69),
- $\text{CaSeO}_4$ ,  $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$  (239),
- $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (239, 237),
- $\text{SrSeO}_4$ ,  $\text{BaSeO}_4$ ,  $\text{PbSeO}_4$  (224, 186),
- $\text{HgSeO}_4$ ,  $\text{HgSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{SeO}_4$  (9),
- $[\text{Bi}_2(\text{OH})_2][\text{SeO}_4]_2$  (8),
- $\text{NiSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $-2\text{H}_2\text{O}$ ,  $-4\text{H}_2\text{O}$  (240),
- $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (241),
- $\text{CoSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (243),
- $\text{MgSeO}_4$ ,  $\text{MnSeO}_4$ ,  $\text{CoSeO}_4$ ,  $\text{CuSeO}_4$  (242),
- $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SeO}_4)_2$  (106) und
- $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{SeO}_4]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (100)

kristallographische Untersuchungen durchgeführt worden. Thermodynamische Eigenschaften (Löslichkeiten, Enthalpien, Entropien, Gitterenergien, freie Enthalpien etc.) sind von den Salzen  $K_2SeO_4$  (199),  $(NH_4)_2SeO_4$  (245),  $BeSeO_4$  (215),  $MgSeO_4$  (216),  $CaSeO_4$ ,  $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$  (213),  $SrSeO_4$  (221),  $BaSeO_4$  (211, 205),  $Ag_2SeO_4$  (222, 109),  $Tl_2SeO_4$  (200) und  $PbSeO_4$  (205, 102) bestimmt worden. In zwei Arbeiten sind die Standardentropien von 18 Selenaten (203) sowie die Molvolumina und Dichten von 43 Selenaten (206) angegeben. In verschiedenen Arbeiten werden die Enthalpie- und Entropiedaten für das gasförmige und hydratisierte  $SeO_4^{2-}$ -Ion ermittelt (222, 205, 221, 109, 5, 97, 102).

Zwischen den thermodynamischen Daten von Sulfaten und Selenaten bestehen lineare Zusammenhänge. So lautet der Zusammenhang zwischen der freien Energie von Selenaten und Sulfaten:

$$\Delta F_{\text{Selenat}}^{\circ} = 0,9368 \cdot \Delta F_{\text{Sulfat}}^{\circ} - 66,13 \quad (201).$$

Eine ähnliche Relation ergibt sich zwischen der Bildungsenthalpie von Selenaten und Sulfaten:

$$\Delta H_{\text{Selenat}}^{\circ} = 1,0025 \cdot \Delta H_{\text{Sulfat}}^{\circ} - 70,84 \quad (202).$$

Danach haben Selenate im Mittel eine um  $70,4 \pm 3,0$  kcal/Mol kleinere Bildungsenthalpie als die entsprechenden Sulfate. Diese Unterschiede lassen sich u. a. auf eine verminderte Bindungsstärke der SeO-Bindung (748) (Abschn. 2.) und auf größere Gitterabstände zurückführen.

Das thermische Verhalten ist von folgenden Selenaten studiert worden:

- $Na_2SeO_4$  (141, 4, 209),
- $K_2SeO_4$ ,  $Rb_2SeO_4$ ,  $Cs_2SeO_4$  (68, 39, 223, 210),
- $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$  (217),
- $MgSeO_4 \cdot 6H_2O$  (218, 214),
- $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$  (204, 212),
- $SrSeO_4$  (219, 220),
- $BaSeO_4$  (219),
- $PbSeO_4$  (219, 188),
- $Tl_2SeO_4$  (69),
- $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$  (39),
- $CoSeO_4 \cdot 6H_2O$  (121),
- $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$  (121, 122),
- $Fe_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$  (196)

sowie einigen Doppelsalzen (39, 121, 122). Die Umwandlungs- und Zersetzungstemperaturen liegen erwartungsgemäß stets unter denen der entsprechenden Sulfate.

In zwei Arbeiten sind die IR-Spektren von BaSO<sub>4</sub>/BaSeO<sub>4</sub>-Mischkristallen untersucht worden (256, 254). Daraus ergibt sich, daß die f<sub>2</sub>-Valenzschwingung des SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions in ihre drei Komponenten aufgespalten ist, wie es die site-Symmetrie C<sub>s</sub> des SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions im Kristallgitter verlangt. Mit abnehmendem SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalt werden die Banden schärfer, da die Kopplungen der SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen untereinander nachlassen. Andere in der Literatur publizierte IR-Spektren kristalliner Selenate sind leider nicht immer einwandfrei (55, 54, 198), was die Interpretation sehr erschwert.

In wäßriger Lösung besitzt das SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion die Symmetrie T<sub>d</sub>, wie die Ramanspektren zeigen (226, 149). Aus Kraftkonstantenberechnungen (226, 190, 265, 139, 185) ergibt sich für das SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion ein Bindungsgrad, der unter dem des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions liegt (226, 87), was auf Schwächung der σ- und p<sub>π</sub>d<sub>π</sub>-Bindungen zurückgeführt werden kann (148).

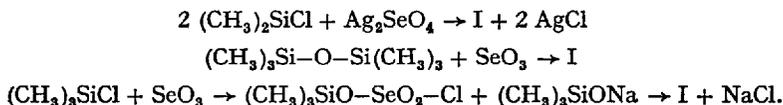
Kürzlich ist das Jodosylselenat (JO)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> durch Umsetzung von J<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> dargestellt worden (38, 35). Die IR-Spektren deuten auf ein Koordinationsgitter hin, in dem die SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Tetraeder durch JOJ-Brücken zusammengehalten werden (38).

c) *Selensäureester* O<sub>2</sub>Se(OR)<sub>2</sub>. Dimethyl- und Diäthylselenat sind starke Alkylierungsmittel. Beim Erwärmen mit Alkoholen findet die Reaktion



statt (143). Eine Umesterung ist daher im Gegensatz zu den Dialkylseleniten nicht möglich. Bei der Alkylierung von Acetaten entstehen Salze der Alkylselensäuren (145) (Abschn. 8.2 d)). Die Hydrolyse des Dimethylselenats ist kinetisch verfolgt worden (23). Der erste Schritt verläuft sehr schnell, der zweite langsam. Interessanterweise wird bei beiden Hydrolyseschritten die Se—O-Bindung gesprengt. Beim Dimethylsulfat erfolgt Sprengung der C—O-Bindung, offensichtlich infolge der größeren Bindungsstärke und geringeren Polarität der SO-Bindung (148). Die Raman- und IR-Spektren von (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub> sind bereits studiert und zugeordnet worden (143).

Kürzlich ist der Trimethylsilylester (I) der Selensäure auf folgenden Wegen dargestellt worden (247, 248, 250):



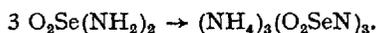
Auf gleiche Weise entsteht der Trimethylgermanylester (247, 248) der Selensäure.

Aus PMR-Spektren wird in der Reihe

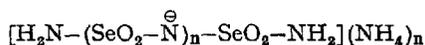


auf wachsende  $p_{\pi d_{\pi}}$ -XO-Bindungsstärke geschlossen (253).

d) *Selensäurediamid*  $\text{O}_2\text{Se}(\text{NH}_2)_2$  (50). Diese sehr instabile Verbindung entsteht bei der Ammonolyse von  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$ , wie aus der Hydrolyse hervorgeht, die zu  $\text{H}_2\text{N}-\text{SeO}_3\text{NH}_4$  führt. Schon bei  $-50^\circ\text{C}$  findet langsame Umwandlung in das Ammoniumsalz des cyclischen Triselenylimids statt:



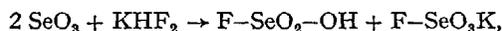
Bei höheren Temperaturen entstehen in kurzer Zeit die  $\text{NH}_4^+$ -Salze der kettenförmigen Diamido-polyimidoseleensäuren



(vgl. Abschn. 10.).

## 8.2 X-SeO<sub>2</sub>-Y-Verbindungen

a) *Fluoroseleensäure*  $\text{F}-\text{SeO}_2-\text{OH}$  und Salze. Die Fluoroseleensäure ist kürzlich durch Umsetzung von Selentrioxid mit HF dargestellt worden (17, 277). Die physikalischen Konstanten sind noch unbekannt. Sie greift Glas nicht an und hydrolysiert rasch. Sie bildet sich auch bei der Reaktion



wobei gleichzeitig das Kaliumfluoroseleat entsteht (277). Es zersetzt sich ab  $200^\circ\text{C}$ . Ein bereits in der Literatur angegebene Verfahren zur  $\text{F}-\text{SeO}_3\text{K}$ -Darstellung führt nicht zu diesem Salz (137).

b) *Fluoroseleensäureester*  $\text{F}-\text{SeO}_2-\text{OR}$  (163). In noch laufenden Untersuchungen konnten der Methyl- und Äthylester dieser bisher unbekannt Stoffklasse durch Umsetzung von  $\text{O}_2\text{SeF}_2$  mit  $\text{O}_2\text{Se}(\text{OR})_2$  bei Raumtemperatur dargestellt werden. Der Methylester siedet bei 27 Torr und  $41^\circ\text{C}$ , der Äthylester bei 13 Torr und  $42^\circ\text{C}$ . Die Struktur ergibt sich aus den Raman- und IR-Spektren, die sich einwandfrei zuordnen lassen. Die Ester greifen Glas nicht an. Bei der Hydrolyse wird zuerst die SeF-Bindung gespalten. In Alkoholen erfolgt Solvolyse unter Bildung der Dialkylselenate.

c) *Chloroseleensäure*  $\text{Cl}-\text{SeO}_2-\text{OH}$ , Ester und Salze (249, 250, 277). Die Chloroseleensäure ist aus  $\text{SeO}_3$  und  $\text{HCl}$  bei tiefen Temperaturen darstellbar. Sie zersetzt sich unter  $\text{Cl}_2$ -Entwicklung bei  $-10^\circ\text{C}$ . Mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

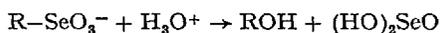


aller H-Atome zu braunrotem, explosivem  $\text{Ag}_2\text{N}-\text{SeO}_3\text{Ag}$ , das in zwei kristallinen Formen auftritt (47, 46). Bei der Umsetzung mit  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Br}^-$ -Ionen wird das  $\text{H}_2\text{N}-\text{SeO}_3^-$ -Ion zurückgebildet. Aus konzentrierten ammoniakalischen Lösungen von  $\text{Ag}_2\text{NSeO}_3\text{Ag}$  erhält man folgendes Komplexsalz.

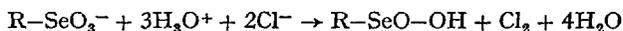
Die Konstitution stützt sich auf das IR-Spektrum und den thermischen Abbau (46).

Vom  $\text{H}_2\text{N}-\text{SeO}_3^-$ -Ion liegt eine Kraftkonstantenberechnung vor (143).

f) *Selenonsäuren  $\text{R}-\text{SeO}_2-\text{OH}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ), Ester und Salze.* Aliphatische Selenonsäuren sind unbekannt. Sie sind in wäßriger Lösung offenbar nicht stabil, da Selenonationen im sauren Medium unter Sprengung der CSe-Bindung im  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  und ROH übergehen (113):

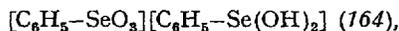


Aus diesem Grunde versagt bei aliphatischen Selenonaten die Bestimmung des Oxydationsäquivalents mit Salzsäure, während mit aromatischen Selenonaten die Reaktion



abläuft (113).

Die bisher in der Literatur als Benzolselenonsäure beschriebene (51, 251), bei  $142^\circ\text{C}$  schmelzende Verbindung ist in Wirklichkeit das Acidiumsalz



das sich immer dann bildet, wenn in einer Lösung Benzolselenonsäure und -Seleninsäure nebeneinander entstehen. Die Benzolselenonsäure schmilzt bei  $64^\circ\text{C}$  und ist aus dem Kaliumsalz mit einem  $\text{H}^+$ -Austauscher zugänglich geworden (164). Sie entsteht auch bei der Selenonierung von Benzol mit  $\text{SeO}_3$  in flüssigem  $\text{SO}_2$ , wenn Wasser sorgfältig ausgeschlossen wird (42). Andererseits erfolgt Reduktion zur Seleninsäure, die sich mit nicht reduzierter Benzolselenonsäure sofort zum Salz

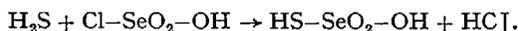


umsetzt. Die Benzolselenonsäure ist eine stark hygroskopische und oxydationsfähige Substanz. Ihr Methylester kann aus dem Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei Raumtemperatur dargestellt werden. Er ist sehr instabil und zersetzt sich während der Destillation bei 1 Torr ab  $138^\circ\text{C}$  explosionsartig (113).

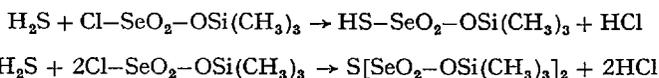
Kürzlich gelang durch Oxydation von 1,2-Äthandiseleninsäureanhydrid (Abschn. 5. b)) mit  $\text{KMnO}_4$  die Darstellung der Salze

$(\text{CH}_2\text{-SeO}_3\text{K})_2$  und  $\text{H}_2\text{C=CH-SeO}_3\text{K}$  (113). Es handelt sich um das jeweils erste Salz einer Diselenonsäure und der Vinylselenonsäure. Von diesen und den Salzen  $\text{CH}_3\text{-SeO}_3\text{K}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SeO}_3\text{K}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SeO}_3\text{K}$  sind die Raman- und IR-Spektren untersucht und die Normalschwingungen des C—SeO<sub>3</sub>-Gerüsts ermittelt worden (113). Vom  $\text{CH}_3\text{-SeO}_3^-$ -Ion liegt auch eine Kraftkonstantenberechnung vor (143).

g) *Thioselensäure HS—SeO<sub>2</sub>—OH, Ester und Salze* (249, 252). Thioselensäure bildet sich bei  $-78^\circ\text{C}$  in ätherischer Lösung nach der Reaktion



Sie zersetzt sich bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  unter S-Abscheidung. Etwas stabiler sind die S-Ester  $\text{C}_4\text{H}_9\text{S—SeO}_2\text{—OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S—SeO}_2\text{—OH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S—SeO}_2\text{—OH}$ , die aus  $\text{SeO}_3$  mit Thiolen bei  $-78^\circ\text{C}$  entstehen und als 1:1-Addukte mit Äther isolierbar sind. Mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  entsteht aus dem S-Benzylester das Na-Salz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S—SeO}_3\text{Na}$ . Die O-Ester  $\text{HS—SeO}_2\text{—OSi}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{S[SeO}_2\text{—OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$  sind bei  $-78^\circ\text{C}$  nach den Reaktionen



in Form thermolabiler Öle erhältlich.

## 9. Verbindungen des Typs $\text{X—SeO}_2(\text{O—SeO}_2)_n\text{—Y}$

Wie bei den  $\text{X—SeO}_2\text{—Y}$ -Verbindungen werden nur Substanzen mit schwer oxydierbaren Liganden, z. B. F, OH, Aryl bei Raumtemperatur stabil sein. Bisher sind die Säuren  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ , der Ester  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Se}_2\text{O}_5$  und einige Salze bekannt geworden.

a) *Das System  $(\text{HO})_2\text{SeO}_2/\text{SeO}_3$ , Polyselensäuren und Salze.* Durch thermische Analysen und röntgenographische Untersuchungen am System  $\text{H}_2\text{SeO}_4/\text{SeO}_3$  ist die Existenz der Verbindungen  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$  und  $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$  gesichert worden. Die Schmelzpunkte liegen bei  $18,8^\circ\text{C}$ ,  $25,4^\circ\text{C}$  und  $38,9^\circ\text{C}$  (43, 44). Die Verbindung  $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$  ist auf Grund des Ramanspektrums aus  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ -Molekeln aufgebaut, die durch H-Brücken zusammengehalten werden (6). Die Raman-spektren von  $\text{H}_2\text{SeO}_4/\text{SeO}_3$ -Lösungen lassen Gleichgewichte zwischen den Molekeln  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$  und  $(\text{SeO}_3)_4$  erkennen (151). Danach bildet sich bei Zugabe von Selentrioxid zu Selensäure zunächst

die Säure  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ , die in geringem Maße mit  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  zu  $\text{HSe}_2\text{O}_7^-$  und  $\text{H}_3\text{SeO}_4^+$  reagiert. Mit zunehmendem Selentrioxidgehalt erhöht sich die Konzentration an  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ . Sie erreicht bei 40–50 Mol% Selentrioxid ihr Maximum. Die Triselensäurebildung setzt ab 40–50 Mol% Selentrioxid ein. Oberhalb 60 Mol% Selentrioxid sind  $(\text{SeO}_3)_4$ -Moleküle vorhanden. Höhere Polyselensäuren sind spektroskopisch nicht auffindbar. Die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$  und  $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$  existieren daher in reiner Form nur im kristallisierten Zustand, während sich in der Schmelze Gleichgewichte einstellen. Für die kristallisierten Polysäuren werden folgende Bildungsenthalpien (kcal/Mol) angegeben:  $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ :  $-172,52$ ,  $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ :  $-213,66$  und  $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$ :  $-299,23$  (258).

Bisher sind folgende Salze der Diselensäure dargestellt worden:  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NO})_2\text{Se}_2\text{O}_7$  und  $(\text{NO}_2)\text{HSe}_2\text{O}_7$ . Mit Ausnahme des Nitrosyl- und Nitrylsalzes erhält man sie durch Dehydratation der Hydrogenselenate (78, 153). Das  $(\text{NO})_2\text{Se}_2\text{O}_7$  entsteht durch Umsetzung von geschmolzener oder in Nitromethan gelöster Di- oder Triselensäure mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  (48) sowie aus  $\text{SeO}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Lösungen mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{N}_2\text{O}_4$  (104). Das  $(\text{NO}_2)(\text{HSe}_2\text{O}_7)$  kristallisiert aus  $\text{SeO}_3/\text{HNO}_3$ -Lösungen (104). Von allen bekannten Diselenaten sind Raman- und IR-Spektren aufgenommen worden (153). Danach liegt im  $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ion eine gewinkelte  $\text{SeOSe}$ -Brücke vor. Aus Kraftkonstantenberechnungen ergibt sich, daß die  $\text{SeO}$ -Einfachbindung im  $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ion schwächer ist als im  $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}_3^-$ -Ion (153). Die Solvolysereaktionen des  $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ions sind im Abschnitt 12. beschrieben.

Das einzige in reiner Form isolierte Salz der Triselensäure ist das  $(\text{NO}_2)_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ , das aus  $\text{SeO}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Lösung bei Zugabe von  $\text{N}_2\text{O}_5$  ausfällt (104). Im System  $\text{SeO}_3/\text{Na}_2\text{SeO}_4$  konnte die Bildung von  $\text{Na}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{Na}_2\text{Se}_4\text{O}_{13}$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (6). Der thermische Abbau dieser Polyselenate erfolgt nicht unter Abscheidung von  $\text{SeO}_3$ , sondern unter  $\text{SeO}_2$ -Abgabe, obwohl die Abbaubedingungen (120–140°C, 0,2 Torr) unter der Zersetzungstemperatur des Selentrioxids liegen. Als Endprodukt entsteht  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ . Bei der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  mit  $\text{SO}_3$  bildet sich im Gemisch mit  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  das Salz  $\text{K}_2\text{SeS}_2\text{O}_{10}$ . Dieses läßt sich bei  $\sim 150^\circ\text{C}$  unter  $\text{SO}_3$ -Abgabe in das  $\text{K}_2\text{SeSO}_7$  überführen, das sich bei  $\sim 440^\circ\text{C}$  in  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SeO}_2$  und  $1/2 \text{O}_2$  zersetzt. Die Selenatsulfate sind mit den entsprechenden Sulfaten isomorph (110).

b) *Dimethyldiselenaat*  $\text{CH}_3\text{O}-\text{SeO}_2-\text{O}-\text{SeO}_2-\text{OCH}_3$ . Die Bildung des Esters konnte raman- und IR-spektroskopisch in äquimolaren Mischungen von  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SeO}_2$  und  $\text{SeO}_3$  nachgewiesen werden (6). Der Ester neigt beim Erwärmen zu explosiver Zersetzung und ist daher nicht destillierbar.

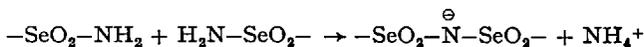
### 10. Verbindungen des Typs $X\text{-SeO}_2\text{-(NH-SeO}_2)_n\text{-Y}$ sowie $(\text{NSeO}_2)_3\text{Me}_3$ (56, 57, 58)

$\text{SeO}_2\text{F}_2$  setzt sich mit  $\text{NH}_3$ -Überschuß unter geeigneten Bedingungen in der Gasphase, in  $\text{CCl}_4$  sowie in flüssigem  $\text{NH}_3$  zu einem Gemisch der Ammoniumsalze von langkettigen Polyimidoselensäurediamiden

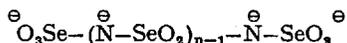


und dem Triammoniumcyclotriselenylimid  $[\text{SeO}_2\text{-}\overset{\ominus}{\text{N}}]_3(\text{NH}_4)_3$ , dem Analogon des Trisulfimids, um.  $\text{O}_2\text{Se}(\text{NH}_2)_2$  ist nicht nachweisbar.

Beim Lagern erfolgen Kondensationsreaktionen der endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppen nach dem Schema

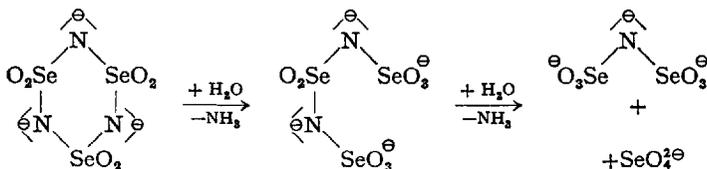


statt, die zu Ketten mit durchschnittlich 20 Selen-Atomen führen. In wäßriger Lösung hydrolysieren die kettenförmigen Diamide zu Monoamiden. Die zweite endständige  $\text{NH}_2$ -Gruppe wird erst mit 3 N KOH abgespalten, wobei Bildung der Polyimidoselenat-Ionen



erfolgt.

Das cyclische Triselenylimidion hydrolysiert in 3 N KOH zum Diimidotriselenat, das in 8 N KOH in das Imidoselenat-Ion übergeht:



Im sauren Medium hydrolysieren alle Ionen rasch zu  $\text{NH}_4^+ + \text{HSeO}_4^-$ .

Folgende Salze sind in reiner Form dargestellt worden: vom Triselenylimid das K-, Ag-, Tl- und  $\text{NH}_4$ -Salz, vom Diimidotriselenat das K-, Ag- und  $\text{NH}_4$ -Salz. Im Gegensatz zu den analogen S-Verbindungen besitzen die des Selens größere Oxydationskraft und geringere Stabilität. Alle Salze neigen im kristallisierten Zustand zu explosivem Zerfall.

### 11. Peroxoverbindungen des Selens und Perhydrate

Es gibt nur wenige Untersuchungen über Peroxoselenverbindungen. Die Peroxomonoselensäure  $\text{HO-SeO}_2\text{-OOH}$  ist kürzlich in Analogie zur Caro'schen Säure aus  $\text{Cl-SeO}_2\text{-OH}$  und 100 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  in

99 %iger Reinheit dargestellt worden (246). Sie ist bei  $-10^{\circ}\text{C}$  stabil und zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Sauerstoffabgabe. In wäßriger Lösung tritt sie mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  ins Gleichgewicht.

Die mit Selensäure isomere peroxoselenige Säure  $\text{HO}-\text{SeO}-\text{OOH}$  bildet sich aus  $\text{SeO}_2$  und 100 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  sowie beim Lösen von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  verschiedener Konzentrationen (246a).

Die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{SeOCl}_2$  führt bei  $0^{\circ}\text{C}$  zur chlorperoxoselenigen Säure  $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OOH}$  (246a). Die Säuren  $\text{HO}-\text{SeO}-\text{OOH}$  und  $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OOH}$  konnten in reiner Form noch nicht gefaßt werden.

Die Peroxoverbindung  $\text{F}_5\text{Se}-\text{O}-\text{O}-\text{SeF}_5$  entsteht bei der Fluorierung von  $\text{SeO}_2$  oder  $\text{SeOCl}_2$  neben  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SeOF}_2$  und  $\text{F}_5\text{SeOF}$  (135). Sie ist nicht sehr reaktionsfähig. Mit KJ erfolgt nur langsame Reaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-62,8^{\circ}\text{C}$ . Die Dampfdruckkurve ist von  $302^{\circ}\text{K}$  (116 Torr) bis  $349,1^{\circ}\text{K}$  (754 Torr) ermittelt worden. Das IR-Spektrum bestätigt die Existenz der Verbindung.

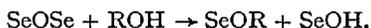
Aus  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Selenatlösungen sind durch Äthanolzugabe folgende Perhydrate ausgefällt worden:  $\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (179).

## 12. Solvolyse von SeOSe-Brücken

a) *Hydrolyse*. Fast alle bisher bekannten Verbindungen mit SeOSe-Brücken hydrolysieren nach dem Schema  $\text{SeOSe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SeOH}$ . Kinetische Untersuchungen sind noch nicht durchgeführt worden, doch verläuft die Hydrolyse immer rascher als bei den entsprechenden Schwefelverbindungen. So entstehen aus  $(\text{SeO}_2)_n$ ,  $(\text{SeO}_3)_4$ ,  $\text{R}-\text{SeO}-\text{O}-\text{SeO}-\text{R}$ ,  $[\text{O}_3\text{SeOSeO}_3]^{2-}$  und  $[\text{O}_2\text{SeOSeO}_2]^{2-}$  die Moleküle  $(\text{HO})_2\text{SeO}$ ,  $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$ ,  $\text{R}-\text{SeO}-\text{OH}$  sowie die Ionen  $\text{HO}-\text{SeO}_3^-$  und  $\text{HO}-\text{SeO}_2^-$ . Die einzige Ausnahme bildet das 1,2-Äthandiseleninsäureanhydrid (Abschn. 5. b)), dessen Hydrolysereaktion wahrscheinlich positive  $\Delta G^{\circ}$ -Werte hat, da in diesem Falle die Entropie abnimmt.

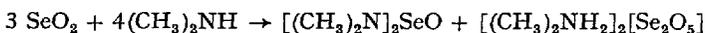
Die SeOH-Verbindungen können thermisch zu den SeOSe-Verbindungen dehydratisiert werden, wozu bei den Se(IV)-Verbindungen niedrigere Temperaturen erforderlich sind als bei denen des Se(VI). Die  $\text{HO}-\text{SeO}_2^-$ -Ionen liegen bereits in wäßriger Lösung mit  $[\text{O}_2\text{SeOSeO}_2]^{2-}$ -Ionen im Gleichgewicht vor (232). Die thermische Dehydratation gelingt nicht bei der Selensäure und den einfachen aliphatischen Seleninsäuren, da bei diesen neben der  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung bereits intramolekulare Redoxreaktionen zur irreversiblen Zersetzung führen (161).

b) *Alkoholyse mit Methanol und Äthanol.* Mit Ausnahme des 1,2-Äthandiseleninsäureanhydrids solvolysieren alle bisher untersuchten Verbindungen mit SeOSe-Brücken nach dem Schema



Bei Alkoholüberschuß folgt Weiterreaktion der SeOH-Gruppen. Stark saure SeOH-Gruppen dissoziieren ( $\text{SeOH} + \text{ROH} \rightarrow \text{SeO}^- + \text{ROH}_2^+$ ), solche mit mittlerer bis schwacher Säurestärke werden verestert ( $\text{SeOH} + \text{ROH} \rightarrow \text{SeOR} + \text{H}_2\text{O}$ ), die sehr schwach sauren SeOH-Gruppen bleiben unverändert. Zur ersten Gruppe gehört  $(\text{SeO}_3)_4$ , das mit  $\text{CCl}_4$ -verdünntem Alkohol zunächst die starke Säure  $\text{RO-SeO}_2\text{-OH}$  bildet, die bei Überschuß in  $\text{RO-SeO}_3^-$  und  $\text{ROH}_2^+$  übergeht (143); zur zweiten Gruppe gehören  $(\text{SeO}_2)_n$ ,  $[\text{O}_2\text{SeOSeO}_2]^{2-}$  und  $[\text{O}_3\text{SeOSeO}_3]^{2-}$ , die bis zu den Verbindungen  $(\text{RO})_2\text{SeO}$  (233),  $\text{RO-SeO}_2^-$  (169) und  $\text{RO-SeO}_3^-$  (146) solvolysiert und verestert werden; die dritte Gruppe bilden die Seleninsäureanhydride, die zu einem Gemisch der Verbindungen  $\text{R-SeO-OR}$  und  $\text{R-SeO-OH}$  solvolysieren (12, 161).

c) *Ammonolyse und Aminolyse.* Hierüber existieren nur wenige Untersuchungen. Grundsätzlich schließt sich dem Primärschritt  $\text{SeOSe} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SeOH} + \text{SeNH}_2$  die Sekundärreaktion  $\text{SeOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SeO}^- + \text{NH}_4^+$  an. Auf diese Weise entstehen aus  $\text{Se}_2\text{O}_7^{2-}$ -Ionen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ein Gemisch aus  $\text{H}_2\text{N-SeO}_3^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen (45). Analog bilden sich aus Seleninsäureanhydriden und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  die Verbindungen  $\text{R-SeO-N}(\text{CH}_3)_2$  und  $[\text{R-SeO}_2][\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$  (161). Die Ammonolyse-reaktionen von  $(\text{SeO}_2)_n$  und  $(\text{SeO}_3)_4$  sind infolge von Redoxreaktionen schwer zu deuten. Setzt man  $(\text{SeO}_2)_n$  jedoch mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  um, dann läuft entgegen der Erwartung die Reaktion

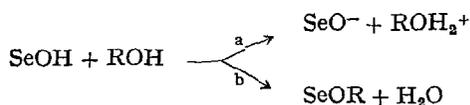


ab (167). Danach wird in der  $\text{SeO}_2$ -Kette nicht jede SeOSe-Brücke aminolysiert. Offenbar erhöhen anionische Endgruppen die Solvolysestabilität benachbarter SeOSe-Brücken. Dafür spricht, daß das  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ion selbst bei Raumtemperatur gegenüber flüssigem Dimethylamin und auch flüssigem Ammoniak stabil ist.

### 13. Reaktionen von SeOH- und SeOR-Gruppen mit Alkoholen

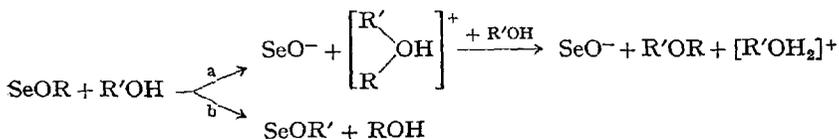
( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ; Alkohole =  $\text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

a) *SeOH-Gruppen.* Bei der Umsetzung von SeOH-Gruppen mit Alkoholen sind sowohl Dissoziations- als auch Veresterungsreaktionen in Betracht zu ziehen:



Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß stark saure Verbindungen nach a), mittelstarke bis schwach saure SeOH-Gruppen nach b) reagieren, während sehr schwach saure Verbindungen sich unverändert lösen. Zur ersten Gruppe gehören die Säuren  $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$  (Abschn. 8.1 b)) und  $\text{RO}-\text{SeO}_2-\text{OH}$  (143), zur zweiten Gruppe die Säuren  $(\text{HO})_2\text{SeO}$ ,  $\text{RO}-\text{SeO}-\text{OH}$  (233),  $\text{HO}-\text{SeO}_2^-$  (169) und  $\text{HO}-\text{SeO}_3^-$  (146). Als Vertreter der dritten Gruppe sind bisher nur die Seleninsäuren bekannt geworden (174, 12).

b) *SeOR-Gruppen*. Bei der Reaktion von SeOR-Gruppen mit Alkoholen sind sowohl Alkylierungs- als auch Umesterungsreaktionen in Betracht zu ziehen:



Bisher hat sich gezeigt, daß die Ester starker Säuren nach a) diejenigen mittelstarker bis schwacher Säuren dagegen nach b) reagieren. Die einzigen bekannten Vertreter der ersten Gruppe sind die Ester  $(\text{RO})_2\text{SeO}_2$ , die mit Alkoholüberschuß zu  $\text{RO}-\text{SeO}_3^-$ ,  $\text{R}'\text{OH}_2^+$  und Äthern reagieren (143). Alle anderen bisher untersuchten Alkoxyseleverbindungen reagieren nach b) unter reversibler Umesterung. Es handelt sich um die Verbindungen bzw. Ionen  $(\text{RO})_2\text{SeO}$ ,  $\text{RO}-\text{SeO}-\text{OH}$  (233, 103),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OR})_2$  (166),  $\text{R}-\text{SeO}-\text{OR}$  (171),  $\text{RO}-\text{SeO}_2^-$  (168) und  $\text{RO}-\text{SeO}_3^-$  (145). Die Umesterung der Verbindung  $\text{Cl}-\text{SeO}-\text{OCH}_3$  mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  verläuft als einzige bekannte Umesterungsreaktion nicht reversibel (155). Alle Umesterungen laufen bei Raumtemperatur rasch ab.

Das analoge Verhalten von SeOH- und SeOR-Gruppen wird verständlich, wenn man beachtet, daß beim Übergang von Se(IV) zum Se(VI) sowie mit steigender Elektronegativität der Substituenten die effektive Kernladung an Selen erhöht wird. Das ergibt für die OH- bzw. OR-Bindung eine Elektronendichteverminderung und Polaritätserhöhung zugunsten der SeO-Bindung. Wenig polare SeO-H- bzw. SeO-R-Bindungen reagieren daher nach b) oder gar nicht mit Alkoholen, während mit steigender Polarität die Reaktionen a) begünstigt werden.

## Literatur

1. *Adams, R. W.*, u. *H. Holmes*: *Analyst* 89, 31 (1964).
2. *Agerman, M.*, *L. H. Andersson*, *J. Lindqvist* u. *M. Zackrisson*: *Acta chem. Scand.* 12, 477 (1958).
3. *Alexandrowitsch, A. M.*, u. *T. T. Serebrennikow*: *Tr. Tomskojo Gos. Univ., Ser. Chim.* 154, 105 (1962).
4. *Alietti, A.*: *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* [8] 29, 95 (1960).
5. *Altshuller, A. P.*: *J. chem. Phys.* 24, 642 (1956); 26, 404 (1957).
6. *Amoulong, H.*: Dissertation TU Dresden 1964.
7. *Aurich, K.*: Diplomarbeit TU Dresden 1961.
8. *Aurivillius, K.*: *Acta chem. Scand.* 18, 2375 (1964).
9. *Aurivillius* u. *B. Malmros*: *Acta chem. Scand.* 15, 1932 (1961).
10. *Aynsley, E. E.*, *R. D. Peacock* u. *P. L. Robinson*: *J. chem. Soc. (London)* 1952, 1231.
11. *Aynsley* u. *S. Sampath*: *J. chem. Soc. (London)* 1959, 3099.
12. *Ayrey, G.*, *D. Barnard* u. *D. T. Woodbridge*: *J. chem. Soc. (London)* 1962, 2089.
13. *Babko, A. K.*, u. *T. T. Mityureva*: *J. anorg. Chem. (russ.)* 6, 423 (1961).
14. *Bailey, M.*, u. *A. F. Wells*: *J. chem. Soc. (London)* 1951, 968.
15. *Banks, R. E.*, u. *R. N. Haszeldine*: *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 3, 337 (1961).
16. *Barnard, D.*, u. *D. T. Woodbridge*: *Chem. and Ind.* 1959, 1603.
17. *Bartels, H.*, u. *E. Class*: *Helv. chim. Acta* 45, 179 (1962).
18. *Bartlett, N.*, u. *P. L. Robinson*: *J. chem. Soc. (London)* 1961, 3549.
19. *Berlincourt, D.*, *W. R. Cook jr.* u. *M. F. Rander*: *Acta Cryst.* 16, 163 (1963).
20. *Blinc, R.*, u. *M. Pintar*: *J. chem. Phys.* 35, 1140 (1961).
21. *Bryden, J. H.*, u. *J. D. McCullough*: *Acta Cryst.* 7, 833 (1954).
22. *Buehler, C. A.*, *J. O. Harris* u. *W. F. Arendale*: *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4953 (1950).
23. *Bunton, C. A.*, u. *B. N. Hendy*: *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3130.
24. *Bunton* u. *B. N. Hendy*: *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3137.
25. *Campbell, R.*, u. *P. L. Robinson*: *J. chem. Soc. (London)* 1956, 785.
26. *Campbell, T. W.*, *H. G. Walker* u. *G. M. Coppinger*: *Chem. Rev.* 50, 279 (1952).
27. *Cermiani, A.*: *Ricerca sci.* 26, 2100 (1956).
28. *Chierici, L.*, u. *R. Passerini*: *Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna* 11, 104 (1953).
29. *Chierici, L.* u. *R. Passerini*: *Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna* 12, 138 (1954).
30. *Chou Kung-Du*, u. *Tang You-Chi*: *K'o Hsüeh T'ung Pao* 1957, No. 10, 299.
31. *Chou Kung-Du*, u. *Tang You-Chi*: *Pei Ching Ta Hsüeh Hsüeh Pao-Tza Jan K'o Hsüeh* 4, 201 (1958).
32. *Claude, R.*: *Ann. Chimie* [13] 5, 165 (1960).
33. *Colton, E. A.*, *R. Francis* u. *W. D. Horrocks*: *J. Phys. chem.* 64, 1534 (1960).
34. *D'Alcontes, G. S.*, u. *G. LoVecchio*: *Gazz. chim. Ital.* 90, 337 (1960).
35. *Daehlie, G.*, u. *Kjekshus*: *Acta chem. Scand.* 18, 144 (1964).

36. Dale, J. W., H. J. Emeleus u. R. N. Haszeldine: J. chem. Soc. (London) 1958, 2939.
37. Dallacker, F., K. W. Glombitza u. M. Sipp: Liebigs Ann. Chem. 643, 67 (1961).
38. Dasent, W. E., u. T. C. Waddington: J. chem. Soc. (London) 1960, 3350.
39. Demassieux, N., u. C. Malard: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248, 805 (1959).
40. Detoni, S., u. D. Hadži: J. Chim. Physique 53, 760 (1956).
41. Dostál, K.: Privatmitteilung.
42. Dostál, K.: Privatmitteilung.
43. Dostál, K.: Collect. czechoslov. chem. Comm. 20, 1033 (1955).
44. Dostál, K. u. M. Černohorský: Chem. Listy 50, 702 (1956).
45. Dostál, K., u. J. Krejčí: Z. anorg. allg. Chem. 296, 29 (1958).
46. Dostál, K., u. A. Růžička: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
47. Dostál, K., u. A. Růžička: Z. Chem. 2, 88 (1962).
48. Dostál, K., A. Růžička u. P. Růmišek: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
49. Dostál, K., u. L. Zbořilová: Z. anorg. allg. Chem. 316, 335 (1962).
50. Dostál, K., u. L. Zbořilová: Z. Chem. 4, 352 (1964).
51. Doughty, H. W.: Amer. chem. J. 41, 329 (1909).
52. Doughty, H. W.: Amer. chem. J. 41, 336 (1909).
53. Dragon, Ch.: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 255, 122 (1962).
54. Duval, C., u. J. Lecomte: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 64, 582 (1960).
55. Duval, C., u. J. Lecomte: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 239, 249 (1954).
56. Engelbrecht, A.: Mh. Chem. 92, 1269, 1273 (1961).
57. Engelbrecht, A., u. F. Clementi: Mh. Chem. 92, 555 (1961).
58. Engelbrecht, A., u. F. Clementi: Mh. Chem. 92, 570 (1961).
59. Engelbrecht, A., u. B. Stoll: Z. anorg. allg. Chem. 292, 20 (1957).
60. Ellis, V. S., L. M. Degtyarewa u. G. A. Razuwajew: J. allg. Chem. (russ.) 32, 1508 (1962).
61. Evans, M. B., u. D. T. Woodbridge: Chem. and Ind. 1960, 95.
62. Falk, M., u. P. A. Giguère: Canad. J. Chem. 36, 1680 (1958).
63. Ferrari, A., L. Cavalca u. M. Moretti: Gazz. chim. ital. 80, 151 (1950).
64. Flowers, R. H., R. J. Gillespie u. E. A. Robinson: J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 155 (1959).
65. Frazer, M. J.: J. chem. Soc. (London) 1961, 3165.
66. Frkál, J.: Chem. Zvesti 12, 330 (1958).
67. Gadshiev, S. N. u. K. A. Scharifow: Dokladij Akademii Nauk Azerbaidshanskoj SSR 15, 667 (1959).
68. Gallow, G.: Acta Cryst. 15, 419 (1962).
69. Gallow, G.: Naturwiss. 47, 442 (1960).
70. Gallow, G.: Acta Cryst. 11, 337 (1958).
- 70a. Gallow, G.: Z. anorg. allg. Chem. 317, 245 (1962).
71. Gallow, G., u. O. J. Lieder: Naturwiss. 50, 222 (1963).
72. Gallow, G., u. O. J. Lieder: Naturwiss. 50, 662 (1963).
73. Giguère, P. A., u. M. Falk: Spectrochim. Acta 16, 1 (1960).
74. Giesbrecht, E., M. Perrier u. W. W. Wendlandt: An. Acad. brasil. Ci. 34, 37 (1962).
75. Gillespie, R. J., u. E. A. Robinson: Advances in Inorg. Chem. and Radiochem. 1, 419 (1959).
76. Gladkova, V. F., u. Yu. D. Kondrashev: Kristallografija 9, 190 (1964).
77. Glemser, O., A. Müller u. U. Stöcker: Z. anorg. allg. Chem. 333, 25 (1964).

78. *Gmelins* Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Selen B (1949).
79. *Goubeau, J.*, u. *U. Weser*: Z. anorg. allg. Chem. 319, 276 (1963).
80. *Gould, E. S.*, u. *Wm. Burlant*: J. Amer. chem. Soc. 78, 5825 (1956).
81. *Gould, E. S.*, u. *J. D. McCullough*: J. Amer. chem. Soc. 73, 1111 (1951).
82. *Gould, E. S.*, u. *J. D. McCullough*: J. Amer. chem. Soc. 73, 3196 (1951).
83. *Gould, E. S.*, u. *B. Post*: J. Amer. chem. Soc. 78, 5161 (1956).
84. *Grundness, J.*, u. *P. Klæboe*: Acta chem. Scand. 18, 2022 (1964).
85. *Gutmann, V.*, u. *R. Himmel*: Z. anorg. allg. Chem. 287, 199 (1956).
86. *Hamada, K.*: J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A 25, 281 (1961), zitiert in: Chem. Zbl. 1963, 19149.
87. *Hanic, F.*: Chem. Zvesti 10, 268 (1956).
88. *Harath, P. B. V.*, u. *V. Sivaramamurty*: Indian J. Phys. 35, 599 (1961).
89. *Hasegawa, A.*, *R. Fujishige* u. *K. Ogawa*: Sci. Rep., Coll. gen. Educ., Osaka Univ. 12, 29 (1963), zitiert in: Chem. Zbl. 1964, Nr. 46, 0476.
90. *Herman, L.*, *H. Grenat* u. *J. Akriche*: Nature (London) 194, 468 (1962).
91. *Hermodsson, Y.*: Acta Cryst. 13, 656 (1960.)
92. *Hesse, G.*, u. *S. Majmudar*: Chem. Ber. 93, 1129 (1960).
93. *Hetherington, G.*, *D. R. Hub* u. *P. L. Robinson*: J. chem. Soc. (London) 1955, 4841.
- 93a. *Hetherington, G.*, *M. J. Nichols* u. *P. L. Robinson*: J. chem. Soc. (London) 1955, 3141.
94. *Hughes, F. J.*, u. *D. S. Martin jr.*: J. Phys. Chem. 59, 410 (1955).
95. *Hückel, W.*: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse (1946), 36.
96. *Ingold, C. K.*, *D. J. Millen* u. *H. G. Poole*: J. chem. Soc. (London) 1950, 2576.
97. *Jatsimírski, K. B.*: Zhur. fiz. khim. 31, 2121 (1957).
98. *Jerschkewitz, H.-G.*: Angew. Chem. 69, 562 (1957).
99. *Jerschkewitz, H.-G.*, u. *K. Manning*: Z. anorg. allg. Chem. 319, 82 (1962).
100. *Johansson, G.*: Arkiv Kemi 20, 305 (1963).
101. *Kapustinskii, A. F.*, u. *A. N. Schdanowa*: Shurnal Prikladnoi Chimii 24, 583, 658, 981 (1951).
102. *Kapustinskii, A. F.*, u. *N. M. Selivanova*: Zhur. fiz. khim. 23, 1508 (1949).
103. *Kaufmann, H. P.*, u. *D. B. Spannuth*: Chem. Ber. 91, 2127 (1958).
104. *Kempe, G.*, *M. Lorenz* u. *H. Thieme-Schneider*: Z. Chem. 4, 184 (1964).
105. *Klikorka, J.*, *J. Pavlik* u. *V. Krejčík*: Sbornik vědeckých Práci, Vysoka Škola chem.-technol. Pardubice (1960), 41.
106. *Kohler, K.*, u. *W. Franke*: Acta Cryst. 17, 1088 (1964).
107. *Konstantinowa, W. P.*, *I. M. Ssilwestrowa, L. A. Schuwalow* u. *W. A. Jurin*: Dokladij Akademii Nauk SSSR, Physik. Serie 24, 1318 (1960).
108. *Kung-Du, Chou, Hu Sin-Chou* u. *Yu Da-Jiun*: Scientia Sinica 12, 1938 (1963).
109. *Ladd, M. F. C.*, u. *W. H. Lee*: J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 216 (1961).
110. *Lehmann, H.-A.*, u. *G. Krüger*: Z. anorg. allg. Chem. 267, 315 (1952).
111. *Lehmann, H.-A.*, u. *G. Krüger*: Naturwiss. 38, 208 (1951); Z. anorg. allg. Chem. 267, 324 (1952).
112. *Lewis, J.*, u. *D. B. Sowerby*: J. chem. Soc. (London) 1957, 336.
113. *Lienig, D.*: Dissertation TU Dresden 1965.
114. *Lindqvist, I.*: Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.
115. *Lindqvist, I.*, u. *O. Fjellström*: Acta chem. Scand. 14, 2055 (1960).

116. *Lindqvist, I.*, u. *G. Nahrungbauer*: Acta Cryst. 12, 638 (1959).
117. *Lindqvist, I.*, u. *G. Olofsson*: Acta chem. Scand. 13, 1753 (1959).
118. *Lindqvist, I.*, u. *M. Zackrisson*: Acta chem. Scand. 14, 453 (1960).
119. *Loevenich, J.*, *H. Fremdling* u. *M. Föhr*: Chem. Ber. 62, 2856 (1929).
120. *Mařar, J.*: Czechoslov. J. Phys. 10, 259 (1960).
121. *Malard, C.*: Bull. Soc. chim. France 1961, 2296.
122. *Malard, C.*: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 2761 (1959)
123. *Makita, Y.*: J. Phys. Soc. Japan 19, 576 (1964).
124. *Maliřak, B.*: Chem. Listy 50, 160 (1956).
125. *Margulis, E. V.*, *L. S. Getskin* u. *N. S. Miľskaja*: J. anorg. Chem. (russ.) 7, 729 (1962).
126. *Markowski, L. Ja.*, u. *Ju. P. Ssaposhnikow*: J. anorg. Chem. (russ.) 5, 2655 (1960).
127. *Masters, B. J.*, *N. D. Potter*, *D. R. Asher* u. *T. H. Norris*: J. Amer. chem. Soc. 78, 4252 (1956).
128. *Mehrotra, R. C.*, u. *S. N. Mathur*: J. Indian Chem. Soc. 41, 111 (1964).
129. *Mijlhoff, F. C.*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 822 (1963).
130. *Mijlhoff, F. C.*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 74 (1965).
- 130 a. *Mijlhoff, F. C.*: Acta Cryst. 18, 795 (1965).
131. *Mijlhoff, F. C.*, u. *R. Block*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 799 (1964).
132. *Mijlhoff, F. C.*, u. *H. Gerding*: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 807 (1963).
133. *Mijlhoff, F. C.*, u. *C. H. MacGillavry*: Acta Cryst. 15, 620 (1962).
134. *Mitra, G.*: J. Indian chem. Soc. 37, 804 (1960).
135. *Mitra, G.*, u. *G. H. Cady*: J. Amer. chem. Soc. 81, 2646 (1959).
136. *Mitra, G.*, u. *P. Ch. Kundu*: Sci. and Culture 22, 119 (1956).
137. *Mitra, G.*, u. *A. K. Ray*: Culture (Indien) 20, 351 (1955).
138. *Nagarajan, G.*: Bull. Soc. Chim. Belges 72, 524 (1963).
139. *Nagarajan, G.*: Indian J. pure appl. Physics 2, 17 (1964).
140. *Nair, V. S. K.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1911 (1964).
141. *Naray-Szabo, I.*, u. *Gy. Argay*: Acta chim. Acad. Sci. hung. 39, 85 (1963).
142. *Nerdel, F.*, u. *J. Kleinwächter*: Naturwiss. 42, 577 (1955).
143. *Paetzold, R.*: Habilitationsschrift TU Dresden 1963.
144. *Paetzold, R.*: unveröffentlicht.
145. *Paetzold, R.*: Z. anorg. allg. Chem. 323, 97 (1963).
146. *Paetzold, R.*: Z. anorg. allg. Chem. 325, 47 (1963).
147. *Paetzold, R.*: Z. Chem. 4, 272 (1964).
148. *Paetzold, R.*: Z. Chem. 4, 321 (1964).
149. *Paetzold, R.*, u. *H. Amoulong*: Z. anorg. allg. Chem. 317, 166 (1962).
150. *Paetzold, R.*, u. *H. Amoulong*: Z. anorg. allg. Chem. 317, 288 (1962).
151. *Paetzold, R.*, u. *H. Amoulong*: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
152. *Paetzold, R.*, u. *H. Amoulong*: Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.
153. *Paetzold, R.*, *H. Amoulong* u. *A. Růřizka*: Z. anorg. allg. Chem., 336, 278 (1965).
154. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: Z. anorg. allg. Chem. 315, 72 (1962).
155. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: Z. anorg. allg. Chem. 317, 149 (1962).
156. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: Z. anorg. allg. Chem. 317, 156 (1962).
157. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: Z. anorg. allg. Chem. 335, 281 (1965).
158. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
159. *Paetzold, R.*, u. *K. Aurich*: in Vorbereitung.
160. *Paetzold, R.*, u. *G. Bochmann*: unveröffentlicht.
161. *Paetzold, R.*, u. *S. Borek*: unveröffentlicht.

Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen

162. Paetzold, R., u. M. Garsoffke: Z. anorg. allg. Chem. 336, 52 (1965).
163. Paetzold, R., u. R. Kurze: Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.
164. Paetzold, R., u. D. Lienig: Z. Chem. 4, 186 (1964).
165. Paetzold, R., u. D. Lienig: Z. anorg. allg. Chem. 335, 289 (1965).
166. Paetzold, R., u. U. Lindner: unveröffentlicht.
167. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Angew. Chem. 24, 992 (1964).
168. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Z. anorg. allg. Chem. 314, 91 (1962).
169. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Z. anorg. allg. Chem. 315, 64 (1962).
170. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
171. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
172. Paetzold, R., u. E. Rönsch: Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.
173. Paetzold, R., H.-D. Schumann u. A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. 305, 78 (1960).
174. Paetzold, R., H.-D. Schumann u. A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. 305, 88 (1960).
175. Paetzold, R., H.-D. Schumann u. A. Simon: Z. anorg. allg. Chem. 305, 98 (1960).
176. Paetzold, R., u. P. Vordank: unveröffentlicht.
- 176 a. Paetzold, R. u. E. Wolfram: unveröffentlicht.
177. Paetzold, R., u. K.-H. Ziegenbalg: Z. Chem. 4, 461 (1964).
178. Pamfilov, A. V., u. A. L. Agafanova: Zhur. Fiz. Khim. 24, 1147 (1950).
179. Pani, S., u. H. Terrey: J. chem. Soc. (London) 1955, 3056.
180. Pascard, R.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 2162 (1955).
181. Paul, R. Ch., M. S. Banins u. G. Singh: J. Indian chem. Soc. 36, 183 (1959).
182. Paul, R. Ch., S. S. Sandhu u. J. S. Bassi: J. Indian chem. Soc. 38, 81 (1961).
183. Paul, R. Ch., D. Singh u. S. S. Sandhu: J. chem. Soc. (London) 1959, 315.
184. Pepinsky, R., u. K. Vedam: Phys. Rev. 114, 1217 (1959).
185. Pistorius, C. W. F. T.: J. chem. Phys. 28, 514 (1958).
186. Pistorius, C. W. F. T., u. M. C. Pistorius: Z. f. Krist. 117, 259 (1962).
187. Popowkin, B. A.: Shurnal Strukturnoi Chimii 4, 43 (1963).
188. Popowkin, B. A., u. V. P. Zlomanov: J. anorg. Chem. (russ.) 5, 2261 (1960).
189. Popowkin, B. A., V. P. Zlomanov u. A. V. Novoselova: Z. anorg. Chem. (russ.) 5, 2261 (1960).
190. Radhakrishnan, M.: Z. physik. Chem. (N.F.) 41, 3, 201 (1964).
191. Reddy, S. P., u. P. T. Rao: Current Sci. 26, 10 (1957).
192. Rheinboldt, H. in: „Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie“, Bd. IX (1955).
193. Rocchiccioli, C.: Ann. Chimie 5, 999 (1960).
194. Rocchiccioli, C.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 247, 1108 (1958).
- 194 a. Rocchiccioli, C.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 250, 2347 (1960).
195. Rolfe, J. A., u. L. A. Woodward: Trans. Faraday Soc. 51, 778 (1955).
196. Samplavskaja, K. K., N. M. Selivanova u. V. I. Mazeпова: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 7, (4), 540 (1964).
197. Saposhnikow, Yu. P., u. L. Ya. Markowskii: Khim. i Tekhnol. Lyuminoforow, Grs. Inst. Prikl. Khim., Sb. Statei 1964, 20.
198. Sathianandan, K., L. D. McCarty u. J. L. Margrave: Spectrochim. Acta 20, 957 (1964).

199. *Sazykina, T. A.*, u. *N. M. Selivanova*: Tr. Mosk. Khim. -- Tekhnol. Inst. (1963) (41), 14.
200. *Selivanova, N. M.*: Zhur. fiz. Khim. 32, 1277 (1958).
201. *Selivanova, N. M.*: J. anorg. Chem. (russ.) 8, 1826 (1963).
202. *Selivanova, N. M.*: J. anorg. Chem. (russ.) 8, 2024 (1963).
203. *Selivanova, N. M.*: Zhur. fiz. Khim. 37, 850 (1963).
204. *Selivanova, N. M.*: J. anorg. Chem. (russ.) 4, 1481 (1959).
205. *Selivanova, N. M.*, *A. F. Kapustinsky* u. *G. A. Zubova*: Iswest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 2, 187 (1959).
206. *Selivanova, N. M.*, u. *M. Karapetjans*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 6, (4), 534 (1963).
207. *Selivanova, N. M.*, u. *S. L. Leschtschinskaja*: J. anorg. Chem. (russ.) 8, 563 (1963).
208. *Selivanova, N. M.*, *S. L. Leschtschinskaja* u. *T. W. Kluschina*: J. physik. Chem. (russ.) 36, 1349 (1962).
209. *Selivanova, N. M.*, *T. A. Sazykina* u. *J. S. Streltsov*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 7 (3), 365 (1964).
210. *Selivanova, N. M.*, *T. A. Sazykina* u. *G. A. Zubova*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 5, 859 (1962).
211. *Selivanova, N. M.*, u. *V. A. Schneider*: Nauch. Doklady Vysshei Shkoly, Khim. i Khim. Tekhnol. (1958), 216.
212. *Selivanova, N. M.*, u. *V. A. Schneider*: Wissensch. Hochschulberichte (Moskau), Chem. u. chem. Technologie (1958), 664.
213. *Selivanova, N. M.*, u. *V. A. Schneider*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 2, 475, 651 (1959).
214. *Selivanova, N. M.*, u. *V. A. Schneider*: J. Chem. Allunions-Mendelejew-Gesellsch. (russ.) 5, 353 (1960).
215. *Selivanova, N. M.*, u. *V. A. Schneider*: Zhur. fiz. Khim. 35, 574 (1961).
216. *Selivanova, N. M.*, *V. A. Schneider* u. *R. J. Ryabova*: J. anorg. Chem. (russ.) 6, 27 (1961).
217. *Selivanova, N. M.*, *V. A. Schneider* u. *J. S. Streltsov*: J. anorg. Chem. (russ.) 5, 2272 (1960).
218. *Selivanova, N. M.*, *V. A. Schneider* u. *J. S. Streltsov*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 3, 787 (1960).
219. *Selivanova, N. M.*, *V. A. Schneider* u. *G. A. Zubova*: Chem. Wissensch. u. Ind. (russ.) 2, 805 (1957).
220. *Selivanova, N. M.*, u. *G. A. Zubova*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) (1958), 27.
221. *Selivanova, N. M.*, u. *G. A. Zubova*: Zhur. fiz. Khim. 33, 141 (1959).
222. *Selivanova, N. M.*, *G. A. Zubova* u. *Je. J. Finkelstein*: Zhur. fiz. Khim. 33, 2365 (1959).
223. *Selivanova, N. M.*, *G. A. Zubova*, *A. A. Kalinkina* u. *T. A. Sazykina*: Hochschulnachrichten (Iwanowo), Chem. u. chem. Technol. (russ.) 5, 524 (1962).
224. *Selivanova, N. M.*, *G. A. Zubova* u. *I. S. Streltsov*: Wissensch. Hochschulberichte (Moskau), Chem. u. chem. Technologie (1958), Nr. 1,5.
225. *Sheldon, J. C.*, u. *S. Y. Tyree jr.*: J. Amer. chem. Soc. 81, 2290 (1959).
226. *Siebert, H.*: Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 (1954).
227. *Simon, A.*, u. *G. Heintz*: Chem. Ber. 95, 2333 (1962).
228. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Naturw. 44, 108 (1957).
229. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 301, 246 (1959).
230. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 39 (1960).

Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen

231. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 209 (1960).
232. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 46 (1960).
233. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 53 (1960).
234. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 72 (1960).
235. *Simon, A.*, u. *R. Paetzold*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 79 (1960).
236. *Simon, A.*, u. *W. Schmidt*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 737 (1960).
237. *Simon, B.*, *M. Pierrot* u. *R. Kern*: Bull. Soc. franc. Mineralog. Cristallogr. 86, 431 (1963).
238. *Smith, J. A. S.*, u. *R. E. Richards*: Trans. Faraday Soc. 48, 307 (1952).
239. *Snyman, H. C.*, u. *C. W. F. T. Pistorius*: Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. 119, 151 (1963).
240. *Snyman, H. C.*, u. *C. W. F. T. Pistorius*: Z. anorg. allg. Chem. 324, 157 (1963).
241. *Snyman, H. C.*, u. *C. W. F. T. Pistorius*: Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. 119, 465 (1964).
242. *Snyman, H. C.*, u. *C. W. F. T. Pistorius*: Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. 120, 317 (1964).
243. *Snyman, H. C.*, u. *C. W. F. T. Pistorius*: Z. anorg. allg. Chem. 335, 110 (1965).
244. *Swanssow, H. E.*, u. *E. Tatge*: J. Res. nat. Bureau Standards 46, 318 (1951).
245. *Schidlowski, A. A.*: Zhur. fiz. Khim. 36, 1773 (1962).
246. *Schmidt, M.*, u. *P. Bornmann*: Z. anorg. allg. Chem. 330, 329 (1964).
- 246a *Schmidt, M.*, u. *P. Bornmann*: Z. anorg. allg. Chem. 331, 92 (1964).
247. *Schmidt, M.*, *I. Ruidisch* u. *H. Schmidbaur*: Chem. Ber. 94, 2451 (1961).
248. *Schmidt, M.*, *H. Schmidbaur*, *I. Ruidisch* u. *P. Bornmann*: Angew. Chem. 73, 408 (1961).
249. *Schmidt, M.*, u. *I. Wilhelm*: Angew. Chem. 75, 1024 (1963).
250. *Schmidt, M.*, u. *I. Wilhelm*: Chem. Ber. 97, 876 (1964).
251. *Schmidt, M.*, u. *I. Wilhelm*: Chem. Ber. 97, 872 (1964).
252. *Schmidt, M.*, u. *I. Wilhelm*: Z. anorg. allg. Chem. 330, 324 (1964).
253. *Schmidbaur, H.*: Z. anorg. allg. Chem. 326, 272 (1964).
254. *Steger, E.* u. *K. Danzer*: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 635 (1964).
255. *Stimson, M. M.*: Spectrochim. Acta 8, 118 (1956).
256. *Tarte, P.*, u. *G. Nizet*: Spectrochim. Acta 20, 503 (1964).
257. *Toul, F.*, u. *K. Dostál*: Collect. czech. chem. Comm. 16, 531 (1951).
258. *Trzil, J.*: Sb. Vedeckych Praci Vysoka Skoly Banske Ostrave 4, 277 (1958).
259. *Tschuchlantzew, W. G.*: J. anorg. Chem. (russ.) 1, 2300 (1956).
260. *Tschuchlantzew, W. G.*, u. *G. P. Tomaschewski*: J. anal. Chem. (russ.) 12, 296 (1957).
261. *Tulloch, Ch. W.*: U.S.-Patent 2,928,720, Mar 15, 1960.
262. *Tulloch, Ch. W.*, u. *D. D. Coffman*: J. org. Chem. 25, 2016 (1960).
263. *Vavřin, Z.*, u. *R. Resl*: Chem. Zvesti 8, 241 (1954).
264. *Vedam, K.*, *Y. Ohaya* u. *R. Pepinski*: Physic. Rev. [2] 119, 1252 (1960).
265. *Venkateswarlu, K.*, u. *S. Sunderam*: J. chem. Phys. 23, 2365 (1955).
266. *Vuillard, G.*: Ann. Chim. 2, 233 (1957).
267. *Vuillard, G.*: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 1326 (1956).

R. Paetzold

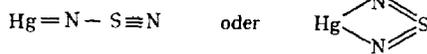
268. *Walrafen, G. E.*: J. chem. Phys. 36, 90 (1962).
269. *Walrafen, G. E.*: J. chem. Phys. 37, 1468 (1962).
270. *Walrafen, G. E.*: J. chem. Phys. 39, 1479 (1963).
271. *Walsh, A. D.*: J. chem. Soc. (London) 1953, 2266.
272. *Wasif, S.*: J. chem. Soc. (London) 1964, 1324.
273. *Weiss, G.*, u. *G. Schulze*: Ger. 116, 335 (Cl. C 07c,d) v. 20. 2. 1964 ref. in: C.A. 61, 2971a (1964).
274. *Wells, A. F.*, u. *M Bailey*: J chem Soc. (London) 1949, 1282.
275. *Weygand, F.*, *K. G. Kinkel* u. *D. Tietjan*: Chem. Ber. 83, 394 (1950).
276. *Wiechert, K.*: Z. anorg. allg. Chem. 261, 310 (1950).
277. *Wilhelm, I.*: Dissertation München (1962).
278. *Witekowa, S.*: Z. Chem. 2, 315 (1962).
279. *Witekowa, S.*, *T. Witek* u. *T. Paryjezak*: Z. Chem. 2, 55 (1962).
280. *Yanitzki, I. V.*, u. *V. I. Zelionkaite*: J. anal. Chem. (russ.) 2, 1349 (1957).
281. *Yanitzki, I. V.*, u. *V. I. Zelionkaite*: J. anal. Chem. (russ.) 3, 1755 (1958).
282. *Yarovenko, N. N.*, *M. A. Raksha* u. *G. B. Gazijewa*: J. allg. Chem. (russ.) 31, 4006 (1961).
283. *Zlomanov, V. P.*, *B. A. Popovkin*, *O. J. Tananajewa* u. *A. V. Novoselova*: J. anorg. Chem. (russ.) 7, 2746 (1962).

(Eingegangen am 7. Mai 1965).



J. Weiss

und eines „Thiodiimidquecksilbers“

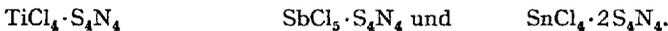


auffaßten.

Davis (9) beschrieb 1906 die Verbindungen



und unabhängig von ihm 1908 Wölbling (63) die Verbindungen



Diese ersten Reaktionsprodukte des  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Metallsalzen waren mehr oder weniger zufällige Entdeckungen. Erst 1952 begann mit Arbeiten von M. Goehring eine systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse. Nach der Entdeckung des „Nickel-tetrathionitrosyls“,  $\text{NiN}_4\text{S}_4$  (17) bzw.  $\text{NiH}_2\text{N}_4\text{S}_4$  (40, 41, 52), durch Goehring und Debo wurden in den darauffolgenden Jahren, ausgehend vom Tetraschwefel-

Tabelle 1. Übersicht der beschriebenen Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen (Neben den angegebenen Zitate ngl. (14))

$\text{NaN}_7$ (3)	$\text{Li}[\text{AlN}_4\text{S}_4]$ (21)	$[\text{FeN}_4\text{S}_4]$ (15, 16)
$\text{Na}_4\text{N}_4\text{S}_4$ (3)	$\text{TiN}_3\text{S}_2 \cdot 1/2\text{NH}_3$ (20)	$[\text{CoN}_4\text{S}_4]$ (8)
$\text{NaH}_2\text{N}_3\text{S}_2$ (3)	$\text{TiN}_3\text{S}_3$ (20)	$[\text{CoH}_2\text{N}_2\text{S}_4]$ (8, 16, 52)
$\text{Na}_3\text{N}_3\text{S}_2$ (3)	$\text{Ti}_3\text{N}_8\text{S}_8$ (20)	$[\text{CoR} < \text{N}_4\text{S}_4]$ (47)
$\text{K}_3\text{N}_3\text{S}_2$ (4)	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (63)	$[\text{CoHN}_2\text{S}_5]$ (58)
$\text{K}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$ (33)	$\text{Ti}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (9)	$[\text{CoN}_2\text{S}_6]$ (58)
$[\text{CuNS}]_x$ (20)	$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{S}_4\text{N}_4$ (9, 63)	$[\text{NiN}_4\text{S}_4]$ (17)
$\text{CuN}_2\text{S}_2$ (20)	$\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ (42, 51, 53)	$[\text{NiH}_2\text{N}_4\text{S}_4]$ (16, 17, 40, 41, 52, 59)
$\text{CuX}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (11)	$\text{PbN}_2\text{S}_2$ (20)	$[\text{NiRHN}_4\text{S}_4]$ (56, 57, 60)
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{S}_4$ (20)	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (9, 37, 38, 63)	$[\text{NiR}_2\text{N}_4\text{S}_4]$ (56, 60)
$[\text{AgNS}]_x$ (20)	$\text{VCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (10)	$[\text{NiR} < \text{N}_4\text{S}_4]$ (47)
$\text{AgN}_2\text{S}_2$ (20)	$\text{MoCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (9)	$[\text{NiHN}_3\text{S}_5]$ (41)
$[\text{HgNS}]_x$ (22)	$\text{WCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (9)	$[\text{NiN}_2\text{S}_6]$ (41)
$\text{HgN}_2\text{S}_2$ (34)		$\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{HN}_2\text{S}_2]$ (49)
$\text{Hg}_5\text{N}_8\text{S}_8$ (34)		$[\text{Ni}(\text{en})_2\text{N}_2\text{S}_2]$ (48)
$\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$ (42)		$[\text{PdH}_2\text{N}_4\text{S}_4]$ (12, 16, 52, 59)
$\text{HgN}_2\text{S}$ (14)		$[\text{PdHN}_3\text{S}_5]$ (58)
$\text{HgN}_2\text{S}_{14}$ (36)		$[\text{PdN}_2\text{S}_6]$ (55, 58)
$\text{Hg}_2\text{N}_2\text{S}_{14}$ (22)		$[\text{PtH}_2\text{N}_4\text{S}_4]$ (12, 29, 30, 52)
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{S}_4$ (35)		

tetranitrid,  $S_4N_4$ , Tetraschwefeltetramid,  $S_4N_4H_4$ , und Heptaschwefelimid,  $S_7NH$ , eine große Zahl neuer Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen hergestellt und die bekannten näher untersucht.

Die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen mußte in vielen Fällen allerdings zunächst unbeantwortet bleiben; vor allem die Frage, ob bei der Verbindungsbildung das 8-Ringsystem, wie es in den Ausgangsstoffen,  $S_4N_4$ ,  $S_4N_4H_4$  und  $S_7NH$  vorliegt (Abb. 1), erhalten geblieben ist oder nicht.

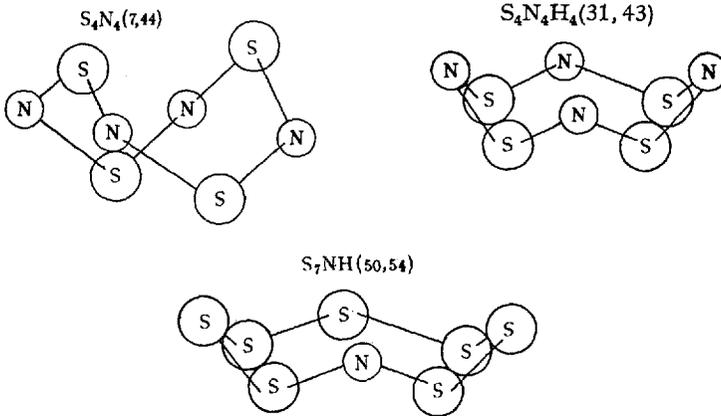


Abb. 1. Strukturmodell von  $S_4N_4$ ,  $S_4N_4H_4$  und  $S_7NH$

Denn eine Aussage über die *Konstitution* auf Grund des chemischen Befundes war meist nicht oder nur unvollkommen möglich. Erst röntgenographische Untersuchungen konnten in den letzten Jahren Klarheit über den Bau eines Teils der Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen bringen.

## II. Verbindungen mit Metallen der 8. Nebengruppe

### 1. Verbindungen vom Typ $[MeH_2N_4S_4]$

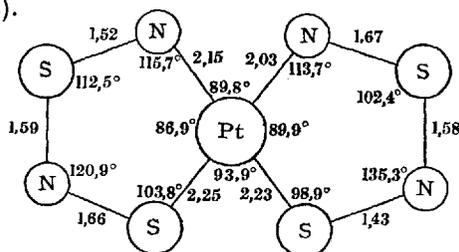
Die in vieler Hinsicht interessantesten und in experimenteller und struktureller Hinsicht am besten untersuchten Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen bildet das *Tetraschwefeltetranitrid*,  $S_4N_4$ , mit Metallen der 8. Nebengruppe, mit Nickel, Kobalt, Palladium und Platin. Es sind dies die Verbindungen der Zusammensetzung  $[MeH_2N_4S_4]$ . In ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zeigen alle vier Verbindungen weitgehende Übereinstimmung. Es sind typische Komplexverbindungen, unlöslich in Wasser, gut löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, tief gefärbt und sehr beständig.

Tabelle 2. *Physikalische Daten der Verbindungen [MeH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]*

	[CoH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	[NiH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	[PdH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]	[PtH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ]
Farbe in polaren org. Lösungsmitteln	violett	violett	rot	blau
Fp [°C]		169 (Z)	165 (Z)	144 (Z)
Dichte	2,36	2,34	2,66	3,4
Raumgruppe		C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>	C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>	C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>
Gitterkonstanten a		8,42 Å	8,65 Å	8,57 Å
b		13,3 Å	13,3 Å	7,69 Å
c		12,6 Å	12,3 Å	11,14 Å
β		90,5°	90,5°	101,6°
N		8	8	4

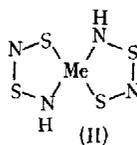
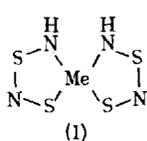
Am beständigsten ist die Nickelverbindung (16, 17, 40, 41, 52). Sie bildet violette, fast schwarze Kristalle. Ebenso die Kobaltverbindung (8, 16, 52), die sich makroskopisch von der Nickelverbindung kaum unterscheidet. Sie ist lediglich schwerer löslich und nicht mehr ganz so beständig. Die Palladiumverbindung (12, 16, 52), rote Kristalle, und die Platinverbindung (12, 52), dunkelblaue Kristalle, sind ebenfalls weniger beständig als der Nickelkomplex und wesentlich schlechter löslich.

Als erster Vertreter der Verbindungsklasse wurde 1958 die Platinverbindung, [PtH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>], röntgenographisch untersucht (30). Danach liegt ein Chelatkomplex vor mit 2 S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>- bzw. S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H-Gruppen als Liganden (Abb. 2).

Abb. 2. Struktur von [PtH<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]

Alle Atome des Moleküls liegen in einer Ebene. Die Bindung am Metall ist damit ebenfalls eben, d.h. wir haben dsp<sup>2</sup>-Hybridisierung mit positiv 2-wertigem Metall. Für die anderen Komplexe dieser Gruppe war auf Grund der analogen Eigenschaften der gleiche Bau zu erwarten.

Für die Anordnung der Chelatringe sind prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar: cis (I) oder trans (II).

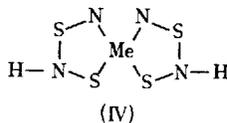
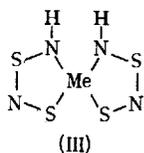


Bei der Platinverbindung wurde cis-Anordnung gefunden. Nickel- und Palladium-Verbindung, die untereinander aber nicht mit der Platin-Verbindung isomorph sind, scheinen ebenfalls in der cis-Form vorzuliegen (59).

In Übereinstimmung mit der  $dsp^2$ -Bindung und 2-wertigem Metall sind auch die magnetischen Momente des Nickel- und Kobaltkomplexes.  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  ist diamagnetisch (17),  $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  ist paramagnetisch mit einem Moment von 1,9 Bohrschen Magnetonen (8), was einem freien d-Elektron entspricht.

Die Wasserstoffatome in diesen Komplexen sind röntgenographisch nicht, elementaranalytisch nicht mit Sicherheit erfaßbar. Ihre Anwesenheit ergibt sich zunächst aus dem IR-Spektrum, das *Piper* bei der Nickelverbindung sehr genau untersucht hat (40, 41). Danach müssen in diesen Komplexen NH-Gruppen vorliegen. Quantitativ lassen sich die Wasserstoffatome nach *Zerewitinoff* erfassen: Bei allen vier Komplexen wurden zwei Wasserstoffatome pro Molekül gefunden (52).

Auch für die Position dieser Wasserstoffatome gibt es zunächst zwei Möglichkeiten: An den „Metall-nahen“ (III) oder an den „Metall-fernen“ (IV) Stickstoffatomen.



Auf Grund der räumlichen Verhältnisse in der Elementarzelle des  $[\text{Pt}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  kommen *Lindqvist* und *Rosenstein* (29) zu dem Schluß, daß Formel III richtig ist. Denn die beiden am Platin gebundenen Stickstoffatome weisen zum nächsten Molekül einen sehr großen Abstand auf, d. h. hier ist gerade noch Platz für die beiden Wasserstoffatome. Sie sollten ebenfalls in der Ringebene liegen. Bewiesen werden konnte diese Annahme durch Strukturaufklärung von substituierten Nickelkomplexen, also von Komplexen, bei denen ein oder beide Wasserstoffatome durch einen organischen Rest ersetzt sind (Abschn. II, 4).

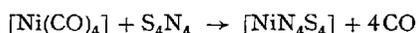
Die beschriebenen Komplexe werden hergestellt durch Erhitzen der alkoholischen Lösungen des Metallchlorids und  $\text{S}_4\text{N}_4$ . Die Platinverbindung aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{S}_4\text{N}_4$  in Dimethylformamid (14)<sup>1</sup>. Der Schwefel besitzt im  $\text{S}_4\text{N}_4$  eine mittlere Oxydationszahl von +2,5 (13), in diesen Komplexen nur noch +2, d. h., daß das  $\text{S}_4\text{N}_4$  bei der Komplexbildung re-

<sup>1</sup> In (8, 12, 14, 16, 17, 30) sind die Komplexe  $[\text{MeH}_2\text{N}_4\text{S}_4]$  ohne Wasserstoff, als  $[\text{MeN}_4\text{S}_4]$  formuliert. Daß diese Verbindungen noch Wasserstoff enthalten, hat sich erst später (40, 41, 52) herausgestellt.

duziert werden muß. Als Reduktionsmittel, bzw. Wasserstofflieferant fungiert das Lösungsmittel. Bessere Ausbeuten, zumindest bei der Kobaltverbindung, erhält man deshalb, wenn man noch ein Reduktionsmittel, wie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , zusetzt (14).

## 2. Verbindungen vom Typ $[\text{MeN}_4\text{S}_4]$

Nickel- und Kobaltkomplex kann man auch auf anderem Wege erhalten, und so wurden diese Verbindungen auch zunächst entdeckt: Läßt man Nickel-Carbonyl in benzolischer Lösung mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  reagieren, so findet quantitativ eine Umsetzung statt gemäß (17):



Das entstehende schwarze Produkt der analytischen Zusammensetzung  $\text{NiN}_4\text{S}_4$  ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Beim tagelangen Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln, am besten Alkohol oder Aceton, läßt sich eine violette Lösung von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  gewinnen. Die Konstitution des primären Umsetzungsproduktes ist nicht bekannt. Es könnte sein, daß hier der ursprüngliche 8-Ring des  $\text{S}_4\text{N}_4$  (Abb. 1) noch intakt ist, es ist möglich, daß diese Verbindung polymer ist, es wäre aber auch denkbar, daß bereits die Molekülstruktur des  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  vorliegt, d. h., daß am Nickel 2  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Chelatgruppen gebunden sind.

Sicher ist wohl, daß diese Verbindung noch keine Wasserstoffatome enthält. Erst beim Behandeln mit Lösungsmitteln, die Wasserstoffatome liefern können, sei es direkt oder auch durch Anwesenheit von Wasser, entsteht dann der stabile, lösliche Komplex  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ .

Im Prinzip das gleiche gilt auch für die Herstellung des Kobaltkomplexes, den man allerdings auch aus dem Carbonylwasserstoff  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  erhalten kann (8). Ob dann ebenfalls zunächst  $[\text{CoN}_4\text{S}_4]$  entsteht oder sofort  $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ , ist nicht näher untersucht.

$[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  unterscheidet sich von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  einmal durch geringere Löslichkeit zum anderen durch eine wesentlich geringere Stabilität. Für eine analoge Eisenverbindung,  $[\text{Fe}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ , sollte man danach erwarten, daß sie sehr schwer löslich und außerordentlich instabil ist. Tatsächlich ist diese Eisenverbindung nicht bekannt, sondern lediglich das primäre Umsetzungsprodukt von  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  mit  $\text{S}_4\text{N}_4$  (15, 16), das  $[\text{FeN}_4\text{S}_4]$ . Diese Verbindung ist offenbar nicht polymer, wie Molekulargewichtsbestimmungen in Formamid zeigten. Es ist allerdings nicht mit Sicherheit auszuschließen, ob nicht vielleicht beim Lösen in Formamid sich ebenfalls der monomere Komplex  $[\text{Fe}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  bildet.  $[\text{FeN}_4\text{S}_4]$  ist paramagnetisch mit einem magnetischen Moment, das zwei ungepaarten d-Elektronen entspricht (15).

3. Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{MeHN}_3\text{S}_5]$  und  $[\text{MeN}_2\text{S}_6]$ 

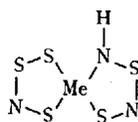
Bei der Reinigung des Rohproduktes von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  durch Chromatographie an Aluminiumoxid entdeckte *Piper* (41) neben diesem Komplex in geringen Mengen zwei weitere Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{NiHN}_3\text{S}_5]$  und  $[\text{NiN}_2\text{S}_6]$ . Die analogen Komplexe des Kobalts und des Palladiums entstehen ebenfalls bei der Herstellung von  $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  als Nebenprodukt (58). Eine Trennung der jeweiligen drei Komplexe gelingt am besten durch Chromatographie an Kieselgel.

Tabelle 3. Farbe und Schmelzpunkte der Verbindungen  $[\text{MeHN}_3\text{S}_5]$  und  $[\text{MeN}_2\text{S}_6]$ 

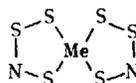
	$[\text{NiHN}_3\text{S}_5]$	$[\text{NiN}_2\text{S}_6]$	$[\text{CoHN}_3\text{S}_5]$	$[\text{CoN}_2\text{S}_6]$	$[\text{PdHN}_3\text{S}_5]$	$[\text{PdN}_2\text{S}_6]$
Farbe	rot	grün	grün	grün	grün	violett
Fp [°C]	135,5 bis 136	118,1 bis 118,5		83–84		179

Diese beiden Verbindungstypen unterscheiden sich von den Komplexen  $[\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  formelmäßig durch Ersatz einer und zweier NH-Gruppen durch Schwefel. Da S und NH isoelektronisch sind, ist ein solcher Ersatz ohne weiteres möglich. So haben auch die Verbindungen  $\text{S}_7\text{NH}$ ,  $\text{S}_6\text{N}_2\text{H}_2$  und  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ , die sich vom  $\text{S}_8$  durch Ersatz eines oder mehrerer Schwefelatome durch NH unterscheiden, dieselbe Molekülstruktur wie der Schwefel selbst (31, 43, 50, 54).

Bei diesen Komplexen kann man deshalb annehmen, daß der Austausch S – NH an der Struktur nichts ändert, und somit die ebenen Strukturen V und VI dafür erwarten.



(V)

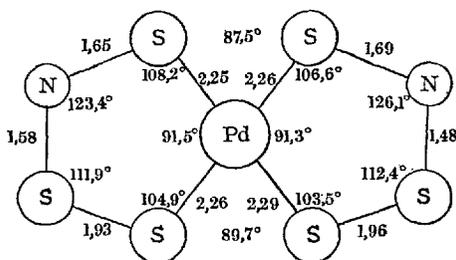


(VI)

Eine Röntgenstrukturanalyse an einer dieser Verbindungen vom Typ VI, am  $[\text{PdN}_2\text{S}_6]$ , konnte dies bestätigen (55).

Tabelle 4. Kristallographische Daten von  $[\text{PdN}_2\text{S}_6]$ 

Raumgruppe	a	b	c	$\beta$	N
$\text{C}_{2h}^2 - \text{P}2_1/a$	7,14 Å	8,99 Å	12,17 Å	96,3°	4

Abb. 3. Struktur von  $[\text{PdN}_2\text{S}_6]$ 

#### 4. Derivate von $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$

Die Wasserstoffatome in den Komplexen  $[\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  lassen sich auf verschiedene Weise durch organische Reste substituieren. Setzt man die Komplexe in methanolischer Lösung mit  $\text{AgNO}_3$  um, so erhält man schwarze, explosive Niederschläge, nicht genau definierter Zusammensetzung. Behandelt man ein solches „Silbersalz“ des Nickelkomplexes mit Methyljodid, so kann man aus dem Reaktionsprodukt ein Monomethyl-Derivat,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$ , und ein Dimethyl-Derivat,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$ , isolieren (60). Analog gelingt die Darstellung eines Monoäthyl-Derivates,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (60).

Beim Versuch einer direkten Methylierung mit Diazomethan erhielt *Piper* (41) nur so geringe Mengen an Methylierungsprodukten, daß eine Isolierung nicht möglich war.

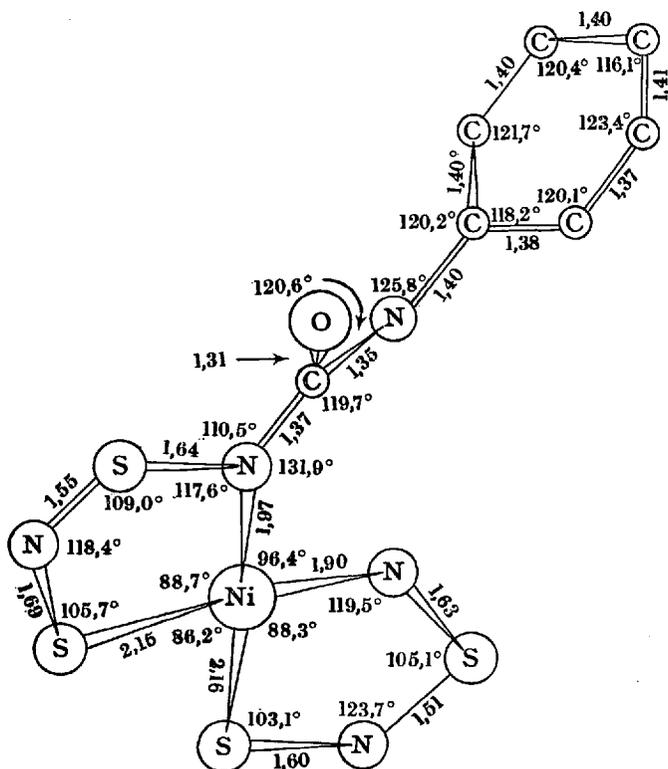
Mit Methyl-Lithium gibt der Nickelkomplex eine feste, braune Verbindung, deren Zusammensetzung wieder nicht genau der eines Lithiumsalzes entspricht. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes dieses „Lithiumsalzes“ mit Benzoylchlorid findet man ein Monobenzoyl-Derivat,  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  ein Dibenzoyl-Derivat,  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_2\text{S}_2)_2]$ , und merkwürdigerweise auch geringe Mengen eines Monophenyl-Derivates,  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (56).

Ein weiterer Weg zur Gewinnung von Substitutionsprodukten beruht auf der Umsetzung mit organischen Substanzen, die mit beweglichem Wasserstoff zu reagieren vermögen. So erfolgt glatte Reaktion des Nickelkomplexes mit Phenylisocyanat unter Bildung eines Monosubstitutionsproduktes,  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (57). Formaldehyd liefert in acetonischer Lösung eine Monomethylol-Verbindung,  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OHN}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (47).

Aus der Reihe der Monosubstitutionsprodukte ist das Umsetzungsprodukt mit Phenylisocyanat, von den Disubstitutionsprodukten das Dimethyl-Derivat röntgenographisch untersucht worden (57, 60).

Tabelle 5. Kristallographische Daten von  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  und  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$ 

	Raumgruppe	a	b	c	$\beta$	N
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/a$	14,06 Å	5,11 Å	17,65 Å	98,3°	4
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P}2_1/c$	3,93 Å	14,09 Å	8,29 Å	105,7°	2

Abb. 4. Struktur von  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$ 

Die Position der Substituenten entspricht der Erwartung. Sie befinden sich an den Metall-nahen Stickstoffatomen. Nickel, Chelatgruppen und am Chelat-Stickstoff gebundener Kohlenstoff liegen in einer Ebene. Beim  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  stehen die beiden Chelatgruppen, wie auch bei den unsubstituierten Komplexen, in *cis*-Stellung zueinander, während die Dimethyl-Verbindung überraschenderweise in der *trans*-Form vorliegt.

Neben diesen Mono- und Disubstitutionsprodukten kennt man noch eine 3. Art von Derivaten: Glyoxal beispielsweise ist in der Lage mit

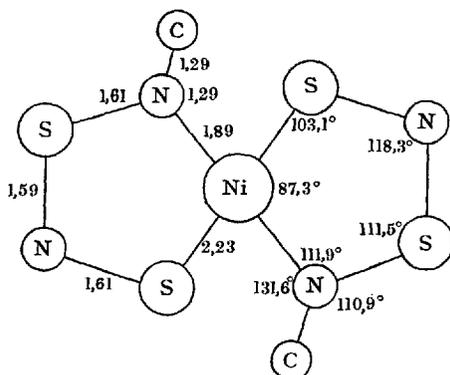
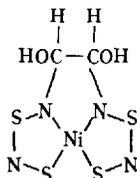


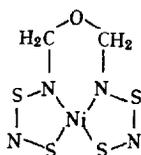
Abb. 5. Struktur von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$

beiden NH-Gruppen zu reagieren, wobei es zur Bildung eines weiteren Ringes kommt. Man erhält aus Glyoxal und  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  in recht glatter Reaktion eine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{NiC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_4]$ , die offenbar die Konstitution VII haben muß (47).



(VII)

Theoretisch sind bei dieser Verbindung optische Isomere zu erwarten. Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor.

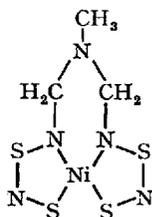


(VIII)

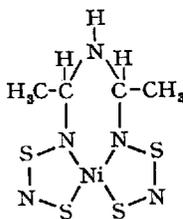
Während Formaldehyd in acetonischer Lösung zur mono-Methylol-Verbindung reagiert, entsteht in Methanol das Anhydrid der di-Methylol-Verbindung,  $[\text{NiC}_2\text{H}_4\text{ON}_4\text{S}_4]$  (VIII) (47).

Zusatz von Methylamin bei dieser Reaktion liefert die Verbindung  $[\text{NiC}_2\text{H}_7\text{N}_5\text{S}_4]$  (IX) (47).

Mit Acetaldehyd erhält man bei Gegenwart von konz. Ammoniak ebenfalls einen derartigen Ringschluß, es entsteht die Verbindung  $[\text{NiC}_4\text{H}_9\text{N}_5\text{S}_4]$  (X) (47).



(IX)

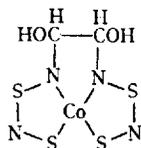


(X)

Auch hier sind optische Isomere möglich.

#### 5. Derivate von $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$

Da unter den vier Komplexen  $[\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  der Nickelkomplex der beständigeste ist, und auch am leichtesten zu erhalten, galt das Hauptinteresse begreiflicherweise der Untersuchung dieser Verbindung. Von den anderen drei Komplexen ist deshalb bis jetzt nur ein Derivat beschrieben:  $[\text{CoC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_4]$  (XI), das man wie die analoge Nickelverbindung durch Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  mit Glyoxal darstellen kann (47).



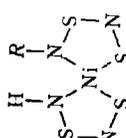
(XI)

$[\text{CoC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_4]$  bildet dunkelviolette Kristalle, die sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln schlecht, in polaren gut mit blauer Farbe lösen. Beim Erhitzen verpufft die Verbindung bei  $120^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen.

#### 6. Zur Konstitution der Komplexe

Durch Röntgen-Untersuchungen (30, 57, 59, 60) konnte die Struktur der Verbindungen  $[\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  völlig gesichert werden. Es sind ebene Chelatkomplexe mit zwei  $\text{S}_2\text{N}_2\text{H}$ -Gruppen als Liganden. Die Wasserstoff-

Tabelle 6. *Derivate von [Ni(HN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]*

R	Farbe		Löslichkeit Benzol	Fp [°C]
	Kristalle	Lösung		
	schwarz	blau	gut	144
	dunkel-blau	blau	gut	114
-CH <sub>3</sub>	schwarz	dunkel-olivgrün	mäßig	Zers.
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	schwarz	braunorange	gut	164
-CH <sub>2</sub> OH				
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---C}_6\text{H}_5 \\ \text{O H} \\   \\ \text{---C---N---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	kupferrot	rot	mäßig	150
	schwarz	olivgrün	gut	170 (Z)
-CH <sub>3</sub>	grün	grün	gut	194
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	schwarz	braunviolett	gut	160-170

Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen.

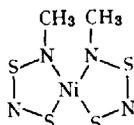
$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\   \quad   \\ \text{HOC}-\text{COH} \\   \quad   \end{array}$	schwarz	grün	schlecht	Zers.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \end{array}$	schwarz	grün	gut	169
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 \\   \quad   \end{array}$	schwarz	grün	schlecht	Zers.
	dunkel-grün	grasgrün	gut	Zers.
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \end{array}$				

atome können durch organische Reste substituiert, die NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt sein.

Merkwürdig erscheint zunächst, daß die Konfiguration nicht einheitlich ist. Wir finden Komplexe mit cis- und Komplexe mit trans-Konfiguration. Die unsubstituierten Verbindungen liegen alle in der cis-Form vor. Das ist einmal das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalysen, andererseits spricht dafür die glatte Bildung der Verbindungen VII bis XI, die durchweg auch in guten Ausbeuten entstehen. Die cis-Form muß demnach offenbar die stabilere Anordnung sein.

Die Komplexe sind eben. Das Metallatom ist durch 4  $\sigma$ -Bindungen vom  $dsp^2$ -Typ an Schwefel und Stickstoff gebunden. Ein zusätzlicher Energiegewinn kann erreicht werden durch Ausbildung von  $d_\pi-d_\pi$ -Bindungen zwischen Metall und Liganden. Das ist aber nur zum Schwefel, nicht zum Stickstoff möglich, da nur der Schwefel freie d-Orbitale zur Verfügung hat. Nimmt man an, daß die z-Achse auf der Molekülebene senkrecht steht, so ist diese  $d_\pi-d_\pi$ -Bindung zwischen Metall und Schwefel möglich unter Verwendung des  $d_{xz}$ - und des  $d_{yz}$ -Orbitals des Metalls. Die anderen d-Orbitale kommen nicht in Frage, das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist bereits am  $dsp^2$ -Hybrid beteiligt, das  $d_{xy}$ - und das  $d_z^2$ -Orbital scheiden aus räumlichen Gründen aus. Die beiden möglichen Orbitale bilden aber einen rechten Winkel miteinander, so daß eine Überlappung mit diesen Orbitalen nur möglich ist, wenn der Winkel S-Me-S etwa  $90^\circ$  beträgt, d. h. bei der cis-Anordnung (64).

Die mono-Substitutionsprodukte haben deshalb ebenfalls cis-Konfiguration. Warum die di-substituierten Komplexe  $[Me(RN_2S_2)_2]$  in der trans-Form vorliegen, hat sterische Gründe. Für ein hypothetisches cis-Dimethylderivat des Nickelkomplexes (XII) errechnen sich unter Zugrundelegung der bekannten Abstände und Winkel für den Abstand der beiden Kohlenstoffatome der Methylgruppen  $2,6 \text{ \AA}$ , während der normale van der Waalsche Abstand  $4 \text{ \AA}$  beträgt (39).



(XII)

Für die Bildung eines Dimethyl-Derivates muß deshalb eine Umlagerung der ursprünglichen cis-Form in die trans-Form stattfinden. Daß eine derartige Umlagerung leicht möglich ist, haben andere Versuche gezeigt (Abschn. II, 7).

Eine di-Substitution unter Erhaltung der cis-Form ist dann möglich, wenn es dabei zur Ausbildung eines weiteren Ringsystems kommt (VII–XI). Hier kann die durch die Verzerrung des „Grundmoleküls“ bewirkte Instabilität durch den Energiegewinn der neuen Ringbildung kompensiert werden.

Die  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung zwischen Metall und Schwefel bei den cis-Verbindungen sollte eine Verkürzung des Abstandes Metall-Schwefel bewirken. Das ist auch tatsächlich der Fall. In der trans-Verbindung  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$  (Abb. 5) sind die Bindungslängen Nickel-Schwefel und Nickel-Stickstoff relativ gleich groß, d.h. sie sind jeweils gleich der Summe der Kovalenzradien:  $\text{Ni-S} = 2,25 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-N} = 1,9 \text{ \AA}$ . Bei der cis-Verbindung  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (Abb. 4) dagegen finden wir eine deutliche Verkürzung des Nickel-Schwefel-Abstandes (vgl. Tab. 7).

Die Abstände in der ebenfalls bestimmten Struktur des  $[\text{Pt}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  (Abb. 2) können zum Vergleich nicht herangezogen werden, da wegen des schweren Platins die Stickstoffpositionen und damit auch die Abstände zu ungenau sind.

Tabelle 7. Bindungsabstände im trans- $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$  (Abb. 5) und im cis- $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCON}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  (Abb. 4) (Mittelwerte)

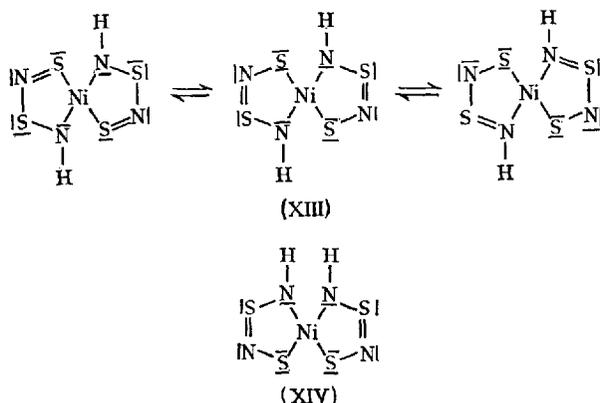
	Ni-S <sub>1</sub>	Ni-N <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	S <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	
trans	2,23 Å	1,89 Å	1,61 Å	1,61 Å	1,59 Å	
cis	2,15 Å	1,93 Å	1,64 Å	1,64 Å	1,53 Å	

Vergleicht man andererseits die Stickstoff-Schwefel-Abstände im Chelatring, so findet man ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen der cis- und der trans-Verbindung. In der trans-Verbindung sind alle S–N-Abstände praktisch gleich groß. Sie liegen zwischen der theoretischen Einfach- und Doppelbindung. Es ist etwa der Abstand, der auch im  $\text{S}_4\text{N}_4$  selbst oder im  $(\text{NSCl})_3$  gefunden wurde. In der cis-Verbindung dagegen sind die Abstände deutlich verschieden. 1,53 Å ist ein Doppelbindungsabstand. Die beiden anderen liegen zwar unter dem theoretischen Abstand für eine Einfachbindung, doch findet man immer bei derartigen Verbindungen etwa diesen Wert für eine „Einfachbindung“.

Tabelle 8. S–N-Bindungsabstände

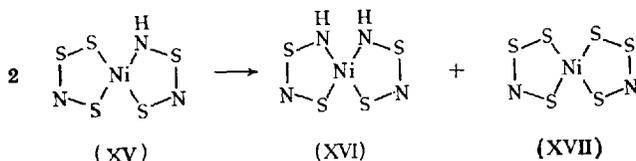
$\text{S}_4\text{N}_4$	1,616 Å	(44)
$(\text{NSCl})_3$	1,605 Å	(62)
$\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$	1,675 Å	(43)
$\text{S}_4\text{N}_4\text{F}_4$	1,66 Å u. 1,54 Å	(62)
Einfachb. theor.	1,78 Å	(39)
Doppelb. theor.	1,56 Å	(39)

In der trans-Verbindung liegt demnach offenbar eine vollkommene Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen vor, in der cis-Verbindung dagegen eine lokalisierte Doppelbindung. Das bringen die mesomeren Grenzstrukturen XIII für die trans- und Formel XIV für die cis-Verbindung zum Ausdruck.



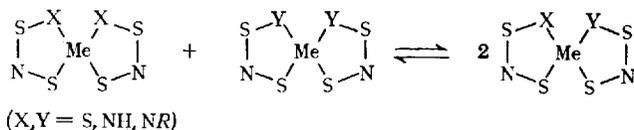
### 7. Ligandenaustausch

Bei der Reinigung des Komplexes  $[\text{NiHN}_3\text{S}_5]$  (XV) stößt man auf eine unerwartete Schwierigkeit: Beim Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln oder auch beim Chromatographieren findet man immer wieder geringe Mengen von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  (XVI) und  $[\text{Ni}(\text{NS}_3)_2]$  (XVII) (41). Durch mehrstündiges Erhitzen von XV kann man sogar quantitativ XVI und XVII erhalten (58). Es findet also offenbar folgende Reaktion statt:



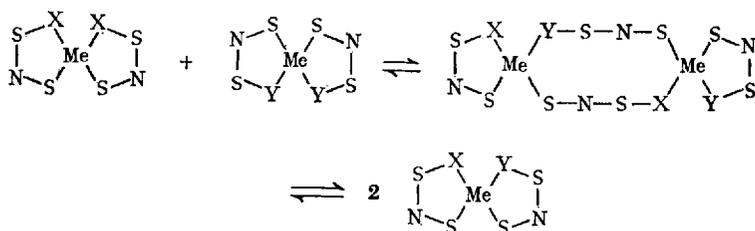
Auch bei den analogen Komplexen des Kobalts und des Palladiums beobachtet man diese Erscheinung. Ebenso ist der umgekehrte Vorgang möglich: Erhitzt man die benzolische Lösung der beiden Komplexe XVI und XVII längere Zeit, so bildet sich in der Lösung der Komplex XV. Es findet also formal ein Austausch von Schwefel gegen NH und umgekehrt statt. NH und  $\text{NCH}_3$  können sich ebenfalls ersetzen: Das Monomethylderivat des Nickelkomplexes,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)(\text{HN}_2\text{S}_2)]$  zerfällt in das Dimethylderivat  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S}_2)_2]$  und den unsubstituierten Komplex  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  (58).

Es gilt damit die allgemeine Reaktion:



Hier ist durchweg die cis-Form geschrieben, was aber keineswegs sein muß. Auch trans-Verbindungen können dabei auftreten, wie im Falle der Methyl-derivate des Nickelkomplexes.

Daß es sich bei diesen Umlagerungen um einen direkten gegenseitigen Ersatz von S, NH und NR handelt ist nicht anzunehmen, wohl eher um einen Austausch der ganzen Chelatgruppen. Über den Reaktionsmechanismus liegen noch keine näheren Untersuchungen vor. Sicher ist wohl, daß kein ionischer Mechanismus zugrunde liegt, da die Umlagerungen auch in unpolaren Lösungsmitteln stattfinden. Möglich, daß sich intermediär instabile 2-Kernkomplexe bilden:



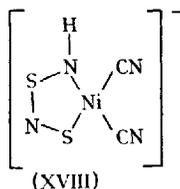
Dieser doch offenbar sehr leicht vonstatten gehende Ligandenaustausch erklärt auf jeden Fall sehr gut, daß aus der cis-Form des unsubstituierten Nickelkomplexes bei der Bildung des Dimethyl-derivates die trans-Form entstehen kann. Der Mechanismus wird in beiden Fällen der gleiche sein.

## 8. Komplexe mit einer S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Chelatgruppe

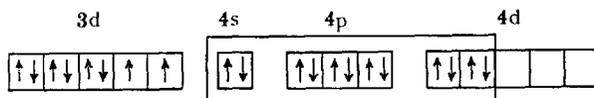
Bei den bisher behandelten Komplexen sind jeweils zwei S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H-Gruppen oder Abkömmlinge davon am Metall gebunden. Es sollte auch möglich sein, Verbindungen zu erhalten mit nur einer derartigen Gruppe. Hier sind zwei Nickelkomplexe beschrieben.

Aus Belucci-Salz, K<sub>4</sub>[Ni<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>] und S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> entsteht in methanolischer Lösung eine Verbindung der Zusammensetzung K[Ni(CN)<sub>2</sub>(HN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)], eine orangefarbige, sehr beständige Substanz (49). Entsprechend dem Salzcharakter ist K[Ni(CN)<sub>2</sub>(HN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)] unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln,

leicht löslich in polaren, wie Alkohol oder Aceton, und ebenfalls unter Dissoziation, ohne Zersetzung, in Wasser. Die Verbindung hat einen aktiven Wasserstoff (52) und ist diamagnetisch (49). Die ebene Struktur des zugrundeliegenden Anions (XVIII) ist damit gesichert.



Läßt man  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  mit Äthylendiamin in acetonischer Lösung reagieren, so erhält man eine unlösliche, beständige fliederfarbene Verbindung von der Zusammensetzung  $[\text{NiN}_2\text{S}_2\text{en}_2]$ . Als Bindungsfunktion kommt auf Grund des Paramagnetismus mit einem Moment, das 2 ungepaarten d-Elektronen entspricht, in Frage (6):



Die Struktur sollte oktaedrisch sein (Abb. 6).

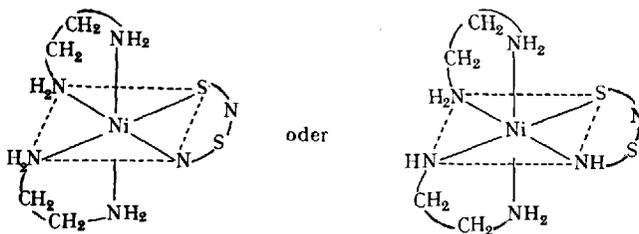


Abb. 6.  $[\text{NiN}_2\text{S}_2\text{en}_2]$

### III. Die Verbindungen $[\text{CuX}_2\text{N}_2\text{S}_2]$

Kupfer ist genau wie die Metalle der 8. Nebengruppe ein guter Komplexbildner. Man sollte deshalb erwarten, daß auch Kupfer zur Bildung von Schwefelstickstoff-Komplexen befähigt ist. *Fluck* und *Goehring* (11) erhielten bei der Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Kupferchlorid oder -bromid in Dimethylformamid jedoch nicht einen Komplex vom Typ  $[\text{Me}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ , sondern die beiden Verbindungen  $[\text{CuCl}_2\text{N}_2\text{S}_2]$  und  $[\text{CuBr}_2\text{N}_2\text{S}_2]$ . Es sind dies tiefviolette Substanzen, die sich in Aceton mit

roter Farbe lösen. Die Beständigkeit ist wesentlich geringer als die der Komplexverbindungen der Metalle der 8. Nebengruppe, besonders groß ist die Hydrolyse-Empfindlichkeit. Es fällt schwer, eine vernünftige Formel für diese Verbindungen anzugeben, die mit allen Daten in Einklang steht. Auch weiß man nicht, ob etwa noch ein Wasserstoffatom im Molekül ist (10), also die Verbindungen als  $[\text{CuX}_2\text{HN}_2\text{S}_2]$  zu formulieren sind. Nach ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind sie monomer. Von der Chlorverbindung sind die magnetischen Daten bekannt (10): In festem Zustand ist sie diamagnetisch, in Lösung zeigt sie ein Moment, das einem freien Elektron entspricht. Als sicher kann wohl gelten, daß auch hier Chelatkomplexe vorliegen mit einer  $\text{S}_2\text{N}_2$ - oder wahrscheinlicher mit einer  $\text{S}_2\text{N}_2\text{H}$ -Gruppe. Eine Klärung der Struktur ist wohl nur auf röntgenographischem Wege möglich.

#### IV. Reaktionsprodukte von $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ mit Metallsalzen

$\text{S}_4\text{N}_4$  löst sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung eines Diammoniakates,  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (42). Aus der Lösung läßt sich durch Verdampfen des Ammoniaks das  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  gewinnen. Durch Umsetzung dieses Diammoniakates mit Schwermetallsalzen, entweder in flüssigem Ammoniak oder in organischen Lösungsmitteln, lassen sich eine Reihe von Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen gewinnen. In flüssigem Ammoniak kann man so die Verbindungen  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$  (42),  $\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$  (42) und  $\text{TiN}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$  (20) darstellen, in Alkohol bzw. Pyridin die Verbindungen  $\text{Ti}_3\text{N}_8\text{S}_8$ ,  $\text{CuN}_2\text{S}_2$  und  $\text{AgN}_2\text{S}_2$  (20).

Tabelle 9. Verbindungen aus  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  mit Schwermetallsalzen

	Farbe	Dichte
$\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$	rot	3,38
$\text{PbN}_2\text{S}_2$	rotbraun	4,2
$\text{TiN}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$	rotbraun	
$\text{TiN}_3\text{S}_3$	rotbraun	
$\text{Ti}_3\text{N}_8\text{S}_8$	ockerbraun	
$\text{CuN}_2\text{S}_2$	braun	2,4
$\text{AgN}_2\text{S}_2$	schwarz	
$\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$	grüngelb	4,3
$\text{HgN}_2\text{S}$	gelbgrün	6,0

Das Ammoniak läßt sich aus  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{HgN}_2\text{S} \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{TiN}_3\text{S}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$  durch Erhitzen im Hochvakuum entfernen (14, 20).

Alle diese Substanzen sind intensiv farbig (vgl. Tab. 9), sie sind größtenteils hydrolyse-empfindlich und mehr oder weniger explosiv. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

Von einer dieser Verbindungen, vom  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ , ist die Struktur röntgenographisch bestimmt worden (51, 53).

Tabelle 10. Kristallographische Daten von  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$

Raumgruppe	a Å	b Å	c Å	$\beta$	N
$C_{2h}^5 - P2_1/a$	5,65 Å	16,21 Å	6,13 Å	94,3°	4

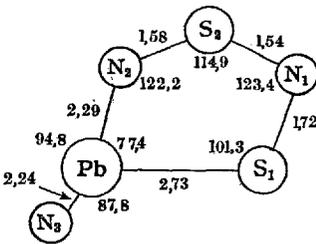
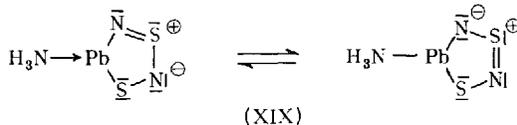


Abb. 7.  
Struktur von  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$

Auch hier ist der durch das Blei und die  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Gruppe gebildete 5-Ring eben.  $\text{NH}_3$  ist nicht als Kristallammoniak in das Gitter eingelagert, sondern ebenfalls am Blei gebunden und zwar senkrecht zur Ringebene. Blei bildet mit den drei Bindungspartnern eine etwas verzerrte trigonale Pyramide. Die drei Bindungswinkel von nahe 90° am Blei zeigen, daß als Bindungsfunktion nur  $p^3$  in Frage kommt und nicht die elektronenmäßig mögliche und üblichere  $sp^3$ -Hybridisierung. Einerseits ist der Winkel am Blei innerhalb des 5-Ringes weitgehend festgelegt. Eine Aufweitung auf den Tetraederwinkel von 109° würde sicher eine zu große Ringspannung ergeben. Andererseits zeigt das Blei, als Element mit einem „inert pair“, keine besondere Neigung, diese beiden 6s-Elektronen für eine Bindung oder Hybridisierung zu verwenden (67).

Die Bindungsabstände zwischen Blei und Schwefel und zwischen Blei und Stickstoff sind jeweils etwa gleich der Summe der kovalenten Radien. Die S–N-Bindungslängen sind verschieden: zwei entsprechen etwa einer Doppelbindung, eine einer Einfachbindung (vgl. Tab. 8). Die beiden Grenzstrukturen XIX bringen dies zum Ausdruck.



Es darf als sicher gelten, daß auch die anderen Verbindungen dieser Gruppe, mit Ausnahme der Quecksilber-Verbindungen,  $S_2N_2$ -Gruppen enthalten. Beim  $CuN_2S_2$  und beim  $AgN_2S_2$  macht so die Formulierung keine Schwierigkeit. Freilich ist man dann gezwungen, das Silber in dieser Verbindung als positiv 2-wertig anzunehmen. Das ist an sich nicht unmöglich; denn auch  $CuN_2S_2$  entsteht nur aus Kupfer(I), nicht aus Kupfer(II). Plausibler erscheint aber die Annahme, daß hier nicht beide Wasserstoffatome des hypothetischen  $H_2N_2S_2$ , sondern nur eines ersetzt ist, genau wie in den Komplexverbindungen der Metalle der 8. Nebengruppe.

Unklar ist die Struktur der Thallium-Verbindungen. Eine einfache monomere Struktur ist hier nicht möglich.

Eine andere Zusammensetzung hat die Quecksilber-Verbindung  $HgN_2S$  bzw.  $HgN_2S \cdot NH_3$ . Denkbar wäre hier ein Ketten-Molekül:



Neben diesen Schwermetall-Verbindungen sind auch Verbindungen des Natriums und Kaliums beschrieben worden, die aus der Umsetzung von  $KNH_2$  mit  $S_4N_4 \cdot NH_3$  (4) und  $(C_6H_5)_3CNa$  mit  $S_4N_4 \cdot NH_3$  erhalten werden (3). Es sind die Verbindungen der Zusammensetzung  $K_3N_3S_2$ ,  $NaH_2N_3S_2$  und  $Na_3N_3S_2$ . Es sind wahrscheinlich Salze des  $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ , bzw. der monomeren Form  $S_2N_2 \cdot NH_3$ , wobei ein Wasserstoffatom, wie im  $NaH_2N_3S_2$ , oder alle drei Wasserstoffatome, wie im  $Na_3N_3S_2$  und  $K_3N_3S_2$ , durch Metall ersetzt sind (3).

## V. Reaktionsprodukte von $S_4N_4H_4$ mit Metallsalzen

### 1. „Salze“ des $S_4N_4H_4$

Während die Struktur der Metall-Schwefelstickstoff-Komplexe der Metalle der 8. Nebengruppe röntgenographisch vollkommen bestimmt ist, und bei den Umsetzungsprodukten des  $S_4N_4 \cdot 2NH_3$  mit Metallsalzen zumindest die Struktur eines Vertreters untersucht ist, fehlen bisher bei den

Tabelle 11. „Salze“ des  $S_4N_4H_4$

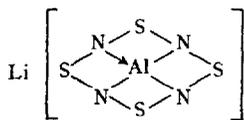
	Farbe	Dichte	
$Li[AlS_4N_4]$	farblos		(21)
$Na_4N_4S_4$	orangerot		(3)
$[CuNS]_x$	schwarzbraun	3,0	(20)
$[AgNS]_x$	rotbraun	5,4	(20)
$[HgNS]_x$	gelb		(22)
$Cu_2Cl_2H_2N_4S_4$	gelb		(20)

Reaktionsprodukten des  $S_4N_4H_4$  mit Metallsalzen derartige Untersuchungen. Das rührt her, einmal von der Explosivität einiger dieser Verbindungen, zum anderen von der generellen Unlöslichkeit, was eine Gewinnung von brauchbaren Einkristallen für eine Röntgenuntersuchung unmöglich machte.

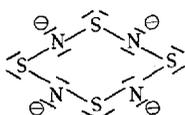
Ein Molekulargewicht ist deshalb von diesen Verbindungen ebenfalls nicht bekannt. Man sollte aber erwarten, daß hier bei der Verbindungsbildung das Ringsystem des  $S_4N_4H_4$  (Abb. 1) erhalten geblieben ist, wie man ja auch eine Reihe von organo-Derivaten des  $S_4N_4H_4$  kennt (1, 25, 33), d. h., daß es sich um einen normalen Ersatz des Wasserstoffs durch Metall handelt. Bei der außerordentlich explosiven Verbindung  $Li[AlS_4N_4]$ , die aus  $S_4N_4H_4$  und  $Li[AlH_4]$  entsteht, konnte das bewiesen werden. Durch vorsichtige Hydrolyse von  $Li[AlS_4N_4]$  erhielten *Goehring* und *Zirker* (21)  $S_4N_4H_4$  in einer Ausbeute von 57 % zurück. Daraus folgt Formel XX für diese Verbindung.

Die ebenfalls explosive Natrium-Verbindung,  $Na_4N_4S_4$ , sollte weitgehend heteropolar gebaut sein, ihr also das Anion XXI zugrunde liegen.

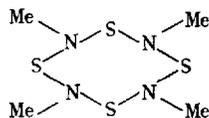
Strukturvorschläge für die Cu(I)-, Ag(I)- und Hg(I)-Verbindung wurden nicht gemacht. Eine einfache Formulierung im Sinne von XXII ist zumindest bei der Quecksilber-Verbindung wegen der üblichen Dimerisation der Hg(I)-Verbindungen nicht möglich.



(XX)

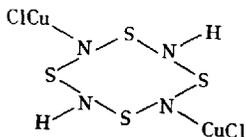


(XXI)



(XXII)

Mit Cu(II)-chlorid werden offenbar nur zwei Wasserstoffatome des  $S_4N_4H_4$  ersetzt. Es entsteht eine Verbindung der Zusammensetzung  $CuClN_2S_2$ , die wohl dimer als  $Cu_2Cl_2H_2N_4S_4$  zu formulieren ist und vielleicht Konstitution XXIII hat (14).



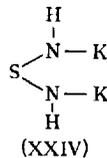
(XXIII)

## 2. Die Verbindungen $HgN_2S_2$ , $Hg_5N_8S_8$ und $K_2H_2N_2S$

Quecksilber(II)-acetat gibt mit  $S_4N_4H_4$ , wie *Mewsen* und *Lösel* (34) gezeigt haben, zwei Verbindungen, ein grünes  $HgN_2S_2$  und ein ebenfalls

grünes  $\text{Hg}_5\text{N}_3\text{S}_8$ . Bei dieser Reaktion wird der S–N–8-Ring des  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$  wohl zerstört. Dafür spricht auch die bei der Umsetzung auftretende intensive Rotfärbung der Lösung (34). Vielleicht gehören diese Substanzen strukturmäßig zu den Reaktionsprodukten des  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{NH}_3$  mit Metallsalzen, d.h. enthalten als Bauelemente  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Gruppen. Eine Strukturuntersuchung scheidet auch hier an der Unlöslichkeit dieser Produkte. Ebenso auch bei einer Verbindung der Formel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ , die aus  $\text{Hg}_5\text{N}_3\text{S}_8$  und Sulfurylchlorid entsteht (34).

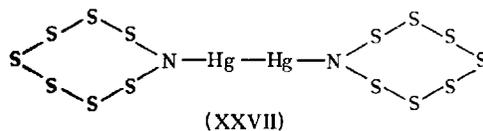
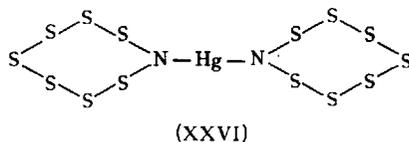
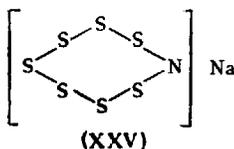
Auch das aus Kaliumamid und  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$  in flüssigem Ammoniak entstehende  $\text{K}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$  (33) enthält sicher kleinere S–N-Bruchstücke. In seinen Eigenschaften ist es dem aus Kaliumamid und  $\text{S}_4\text{N}_4$  in flüssigem Ammoniak sich bildenden  $\text{K}_3\text{N}_3\text{S}_2$  (4) sehr ähnlich. Es ist vielleicht das Kaliumsalz eines Amids des 2-wertigen Schwefels (XXIV) (14).



## VI. „Salze“ des $\text{S}_7\text{NH}$

Auch vom Heptaschwefelimid,  $\text{S}_7\text{NH}$ , sind Organoderivate bekannt (19, 36). Ein Ersatz des Wasserstoffs durch Metall sollte auch hier ohne Zerstörung des 8-Ringes (Abb. 1) möglich sein. Es sind drei Verbindungen dieser Art beschrieben worden, das olivgrüne  $\text{NaNS}_7$  (3), das gelblichweiße  $\text{Hg}(\text{NS}_7)_2$  (36) und das hellgelbe  $\text{Hg}_2(\text{NS}_7)_2$  (14).

Obwohl keine näheren Untersuchungen über den Bau dieser recht unbeständigen Substanzen vorliegen, sind sicher die Formeln XXV–XXVII dafür richtig.



## VII. Additionsverbindungen von $S_4N_4$ mit Metallchloriden, Reaktion des $S_4N_4$ als Lewis-Base

$S_4N_4$  reagiert mit bestimmten Metallchloriden leicht in organischen Lösungsmitteln unter Bildung intensiv gefärbter Produkte.

Tabelle 12. *Additionsverbindungen des  $S_4N_4$*

$SbCl_5 \cdot S_4N_4$	rot	(9, 63)
$MoCl_5 \cdot S_4N_4$	braun	(9)
$TiCl_4 \cdot S_4N_4$	orange	(63)
$SnCl_4 \cdot 2S_4N_4$	rot	(9, 63)
$WCl_4 \cdot S_4N_4$	braun	(9)
$VCl_4 \cdot S_4N_4$	braun	(10)

Diese Verbindungen sind empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, mit Ausnahme der Zinn- und vor allem der Antimonverbindung. An Stelle des von *Wöbling* dargestellten  $TiCl_4 \cdot S_4N_4$  erhielt *Davis* (9) ein  $Ti_2Cl_6 \cdot S_4N_4$ . Ob hier aber eine reine Verbindung vorlag, scheint fraglich, da diese Formel nur auf einer Bestimmung des Stickstoffs basiert.

Eine röntgenographische Strukturbestimmung liegt hier von der Antimonverbindung, vom  $SbCl_5 \cdot S_4N_4$ , vor (37, 38).

Tabelle 13. *Kristallographische Daten von  $SbCl_5 \cdot S_4N_4$*

Raumgruppe	a	b	c	$\beta$	N
$C_{2h}^2 - P2_1/c$	7,01 Å	12,6 Å	15,6 Å	108,7°	4

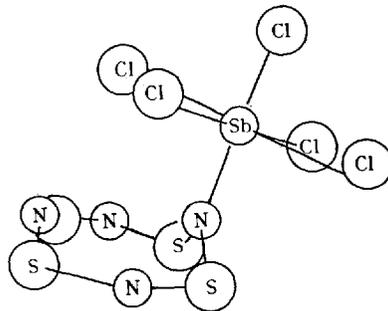


Abb. 8. Strukturmodell von  $SbCl_5 \cdot S_4N_4$

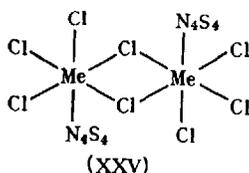
Die Strukturbestimmung zeigte, daß es sich um eine echte Additionsverbindung des  $S_4N_4$  mit  $SbCl_5$  handelt. Bei der Verbindungsbildung hat das  $S_4N_4$  als Lewis-Base, das  $SbCl_5$  als Lewis-Säure reagiert. Daß  $S_4N_4$

in dieser Weise zu reagieren vermag, ist auch aus anderen Untersuchungen bekannt. So erhielten *Goehring*, *Hohenschutz* und *Appel* bei der Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  die beiden Addukte  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{SO}_3$  und  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 4\text{SO}_3$  (18). Die Reaktion des  $\text{SbCl}_5$  und anderer derartiger Metallhalogenide als Lewis-Säure ist ebenfalls untersucht (23, 28, 45). Z.B. bildet  $\text{POCl}_3$  mit  $\text{SbCl}_5$  ein Addukt,  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{OPCl}_3$ , dessen Struktur von *Lindqvist* und *Brändén* bestimmt wurde (26, 27). Die Struktur ist der des  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  völlig analog. An Stelle des Stickstoffatoms des  $\text{S}_4\text{N}_4$  besetzt hier der Sauerstoff des  $\text{POCl}_3$  die 6. Koordinationsstelle am Antimon.

Bei dieser Addukt-Bildung ist das 8-Ringsystem des  $\text{S}_4\text{N}_4$  erhalten geblieben. Die Form dieses Ringes hat sich allerdings geändert. Während im freien Zustand die Stickstoffatome des  $\text{S}_4\text{N}_4$  fast ein Quadrat bilden und die Schwefelatome an den Ecken eines verzerrten Tetraeders liegen (7, 44) (Abb. 1), bilden im  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  die Schwefelatome ein Quadrat und die Stickstoffatome liegen an den Ecken eines – sehr stark verzerrten – Tetraeders.

Die Struktur der anderen Additionsverbindungen des  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Metallhalogeniden läßt sich aus dieser Struktur ableiten. Das  $\text{MoCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  ist sicher ganz genau so gebaut. Beim  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{S}_4\text{N}_4$  sollten die Stickstoffatome von 2  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Molekülen die 5. und 6. Koordinationsstelle am Zinn besetzen. Auch hier kennt man eine analoge Struktur, die von *Hermodson* bestimmte Struktur des Adduktes  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$  (24). Bei den Verbindungen  $\text{MeCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  kann man eine Struktur erwarten, wie sie von *Brändén* beim  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$  gefunden wurde (5). Diese Verbindung ist dimer, mit Chlor-Brücken zwischen den Titan-Atomen, so daß auch hier die Koordinationszahl 6 zustande kommt.

Für die Addukte  $\text{MeCl}_4 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$  ergibt das die Struktur XXV.



## Literatur

1. *Arnold, M. H. M.*: The Structure of  $(\text{SNH})_4$  and its Derivates. J. chem. Soc. [London] 1938, 1596.
2. *Becke-Goehring, M.*, u. *H.-A. Schlotter*: Über N-tetralkylcyclo-tetra-schwefel-tetraimide. Z. Naturforschg. 16b, 622 (1961).
3. — u. *R. Schwarz*: Über Alkalimetallverbindungen der Imide des Schwefels. Z. anorg. allg. Chem. 296, 3 (1958).
4. *Berg, W.*, u. *M. Goehring*: Über die Imide des zweiwertigen u. des vierwertigen Schwefels. Z. anorg. allg. Chem. 275, 273 (1954).

5. *Brändén, C.-I., and I. Lindqvist*: The Crystal Structure of  $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3)_2$ . *Acta chem. scand.* 14, 726 (1960).
6. *Bursall, F. H., and R. S. Nyholm*: Studies in Co-ordination Chemistry, Part XIII. Magnetic Moments and Bond Types of Transition-metal Complexes. *J. chem. Soc. [London]* 1952, 3570.
7. *Clark, D.*: The Structure of Sulphur Nitride. *J. chem. Soc. [London]* 1952, 1615.
8. *Daum, K.-W., M. Goehring, u. J. Weiss*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen III. Der Thionitrosylkomplex des Kobalts. *Z. anorg. allg. Chem.* 278, 260 (1955).
9. *Davis, O. C. M.*: The Action of Nitrogen Sulphide on Certain Metallic Chlorides. *J. chem. Soc. [London]* 89, 1575 (1906).
10. *Fluck, E.*: Über Thionitrosylverbindungen. Dissertation Heidelberg 1957.
11. — u. *M. Goehring*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen VII. Dithionitrosyl-di-halogeno-cuprate. *Z. Naturforschg.* 11b, 756 (1956).
12. — u. *J. Weiss*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen VI. Die Thionitrosylkomplexe des Palladiums und des Platins. *Z. anorg. allg. Chem.* 287, 51 (1956).
13. *Goehring, M.*: Über den Schwefelstickstoff  $\text{N}_4\text{S}_4$ . *Ber. dtsch. chem. Ges.* 80, 110 (1947).
14. — Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen. *Scientia Chimica* Band 9, Akademie-Verlag, Berlin (1957).
15. — u. *K.-W. Daum*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen IV. Der Thionitrosylkomplex des Eisens. *Z. anorg. allg. Chem.* 282, 83 (1955).
16. — *K.-W. Daum* u. *J. Weiss*: Thionitrosylkomplexe von Übergangsmetallen. *Z. Naturforschg.* 10b, 298 (1955).
17. — u. *A. Debo*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen I. Thionitrosylkomplexe des Nickels. *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 319 (1953).
18. — *H. Hohenschutz, u. R. Appel*: Über einige Verbindungen des Schwefeltrioxydes. *Z. Naturforschg.* 9b, 678 (1954).
19. — u. *W. Koch*: Derivate des Heptaschwefelimid,  $\text{S}_7\text{NH}$ . *Z. Naturforschg.* 7b, 634 (1952).
20. — *J. Weiss, u. G. Zirker*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen II. Die Thionitrosylate von Blei, Thallium, Kupfer und Silber. *Z. anorg. allg. Chem.* 278, 1 (1955).
21. — u. *G. Zirker*: Über Lithium-tetraschwefeltetranitrido-aluminat,  $\text{Li}[\text{Al}(\text{S}_4\text{N}_4)]$ . *Z. Naturforschg.* 10b, 58 (1955).
22. — Über Metall-Thionitrosylverbindungen V. Die Verbindungen des Tetraschwefeltetraimids und des Heptaschwefelimid mit Quecksilber(I). *Z. anorg. allg. Chem.* 285, 70 (1956).
23. *Hulton, J. C., and H. W. Webb*: Co-ordination Compounds of Phosphorus and Antimony Pentachlorides. *J. chem. Soc. [London]* 1931, 1518.
24. *Hermodsson, Y.*: The Crystal Structure of  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{SeOCl}_2$ . *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 13, 656 (1960).
25. *Lengfeld, F., u. J. Stieglitz*: Über Thiamine. *Ber. dtsch. chem. Ges.* 28, 2742 (1895).
26. *Lindqvist, I., and C.-I. Brändén*: The Crystal structure of  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ . *Acta crystallogr. [Copenhagen]* 12, 642 (1959).
27. — — On the Crystal Structure of  $\text{POCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ . *Acta chem. scand.* 12, 134 (1958).
28. — and *P. Einarsson*: Addition Compounds of Antimony Chlorides with Sulfoxides and Sulfones. *Acta chem. scand.* 13, 420 (1959).

29. — and *R. Rosenstein*: On the structure of  $\text{PtS}_4\text{N}_4\text{H}_2$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 421 (1958).
30. — u. *J. Weiss*: Die Kristallstruktur des Platin-Tetrathionitrosyls. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 184 (1958).
31. *Lund, E. W.*, and *S. R. Svendsen*: The Crystal Structure of  $\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_4$ . *Acta chem. scand.* **11**, 940 (1957).
32. *Meuwesen, A.*: Über die Konstitution des Schwefelstickstoffs,  $\text{N}_4\text{S}_4$ . *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 1959 (1929).
33. — Über den Tetrahydroschwefelstickstoff,  $(\text{HSN})_4$ . *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 2301 (1931).
34. — u. *M. Lösel*: Über die Reaktion von Quecksilber(II)-acetat mit Tetrahydroschwefelstickstoff,  $(\text{SNH})_4$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 217 (1953).
35. — — Umsetzung von Thionyl- und Sulfurylchlorid mit  $\text{Hg}_5(\text{NS})_8$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 221 (1953).
36. — u. *F. Schlossnagel*: Über zwei Derivate des Heptaschwefelimid,  $\text{S}_7\text{NH}$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 226 (1953).
37. *Neubauer, D.*, u. *J. Weiss*: Die Kristall- und Molekülstruktur von  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 28 (1960).
38. *Neubauer, D.*, *J. Weiss* u. *M. Beche-Goehring*: Über die Reaktionsprodukte von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Lewis-Säuren. *Z. Naturforschg.* **14b**, 284 (1959).
39. *Pauling, L.*: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie 1962.
40. *Piper, T. S.*: Sulphur-Nitrogen Compounds of Nickel. *Chem. and Ind.* **32**, 1101 (1957).
41. — — The Reaction of Tetrasulfurtetranitride with Nickel Chloride. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 30 (1958).
42. *Ruff, O.*, u. *E. Geisel*: Zur Constitution des Schwefelstickstoffs. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **37**, 1573 (1904).
43. *Sass, R. L.*, and *J. Donohue*: The Crystal Structure of  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ . *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **11**, 497 (1958).
44. *Sharma, B. D.*, and *J. Donohue*: The Crystal and Molecular Structure of Sulfur Nitride,  $\text{S}_4\text{N}_4$ . *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **16**, 891 (1963).
45. *Sheldon, J. C.*, and *S. Y. Tyree*: Addition Compounds of Metal Halides with  $\text{POX}_3$  Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4775 (1958).
46. *Stone, B. D.*, and *M. L. Nielsen*: The Reaction of Sulphur Dichloride with Methylamine. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3580 (1959).
47. *Thewalt, U.*, u. *J. Weiss*: Zur Kenntnis der Metall-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen V. Reaktionsprodukte von  $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  und  $[\text{Co}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$  mit einigen Aldehyden. *Z. anorg. allg. Chem.* im Druck.
48. *Weiss, J.*: Über einen Thionitrosyl-amin-Komplex des Nickels. *Z. Naturforschg.* **12b**, 480 (1957).
49. — Über einen Thionitrosyl-cyano-Komplex des Nickels. *Z. Naturforschg.* **12b**, 481 (1957).
50. — Die Kristall- und Molekülstruktur von Hexaschwefeläimid,  $\text{S}_6(\text{NH})_2$  und Heptaschwefelimid,  $\text{S}_7\text{NH}$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **305**, 190 (1960).
51. — Zur Kenntnis der Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen II. Zur Struktur von  $\text{PbN}_2\text{S}_2 \cdot \text{NH}_3$ . *Z. anorg. allg. Chem.* im Druck.
52. — u. *M. Beche-Goehring*: Über Metall-Thionitrosyl-Verbindungen VIII. Zur Konstitution der Komplex-Verbindungen mit Metallen der 8. Nebengruppe. *Z. Naturforschg.* **13b**, 198 (1958).
53. — u. *D. Neubauer*: Über Metall-Thionitrosylverbindungen IX. Die Kristallstruktur des  $\text{Pb}(\text{NS})_2 \cdot \text{NH}_3$ . *Z. Naturforschg.* **13b**, 459 (1958).

54. — u. *H.-St. Neubert*: Verfeinerung der Struktur von Heptaschwefelimid,  $S_7NH$ . *Acta crystallogr.* 18, 618 (1965).
55. — — Zur Kenntnis der Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen IV. Die Struktur von  $[Pd(NS_3)_2]$ . *Z. Naturforschg.* im Druck.
56. — u. *U. Thewalt*: Über ein Monobenzoyl-, ein Dibenzoyl- und ein Monophenyl-Derivat von  $[Ni(HN_2S_2)_2]$ . *Z. Naturforschg.* 20b, 491 (1965).
57. — — Zur Kenntnis der Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen I. Über ein Reaktionsprodukt von  $[Ni(HN_2S_2)_2]$  mit Phenylisocyanat. *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
58. — — Zur Kenntnis der Metall-Schwefelstickstoff-Verbindungen III. Die Komplexe  $[Me(HN_2S_2)(NS_3)]$  und  $[Me(NS_3)_2]$  des Nickels, des Kobalts und des Palladiums. *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
59. — — unveröffentlicht.
60. — u. *M. Ziegler*: Über einige Derivate von  $Ni(HN_2S_2)_2$ . Zur Konstitution der Thionitrosylkomplexe der Metalle der 8. Nebengruppe. *Z. anorg. allg. Chem.* 322, 184 (1963).
61. *Wells, A. F.*: *Structural Inorganic Chemistry*, Third Edition, Oxford, At the Clarendon Press (1962).
62. *Wieggers, G. A.*, and *A. Vos*: A Comparison of the Bond Lengthes in  $(NSF)_4$ ,  $(NSCl)_3$ , and  $\alpha$ - $(NSOC)_3$ . *Proc. chem. Soc. [London]* 1962, 387.
63. *Wöbling, H.*: Zur Chemie des Schwefelstickstoffs. *Z. anorg. allg. Chem.* 57, 281 (1908).
64. *Ziegler, M.*: Über einiger Derivate von  $Ni(HN_2S_2)_2$ . Zur Konstitution der Thionitrosylkomplexe der Metalle der 8. Nebengruppe. Dissertation, Heidelberg 1963.

(Eingegangen am 19. Oktober 1965)

## Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Jod-Verbindungen

Dr. U. Engelhardt und Prof. Dr. J. Jander

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 8 München

### Inhaltsübersicht

I. Einführung . . . . .	663
II. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod . . . . .	664
a) Das Gleichgewichtsschema . . . . .	664
b) Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod ohne Lösungsmittel	665
c) Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod in wäßriger Lösung	668
d) Organische Lösungsmittel . . . . .	669
III. Das Stickstofftrijodid . . . . .	670
a) Ammoniak-Anlagerungsverbindungen . . . . .	670
b) Die Struktur des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks . . . . .	671
c) Explosions- und Zersetzungsverhalten des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks . . . . .	673
d) Metallderivate des Stickstofftrijodids . . . . .	674
e) Verwendung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak bei organischen Reaktionen . . . . .	675
IV. Mono- und Dijodamin . . . . .	676
a) Hinweise für die Existenz von Monojodamin . . . . .	676
b) Die Isolierung neuer Stickstoff-Jod-Verbindungen . . . . .	677
c) Versuche zum Konstitutionsbeweis der neuen Verbindungen auf chemischem Wege . . . . .	679
d) IR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur . . . . .	681
e) Zersetzung des Monojodamins in flüssigem Ammoniak . . . . .	684
Literatur . . . . .	685

### I. Einführung

Während eine ganze Reihe anorganischer Stickstoffverbindungen des Fluors und auch noch des Chlors in Substanz bekannt und ziemlich eingehend untersucht sind, trifft dies beim Brom und beim Jod nicht mehr zu. Insbesondere das Jod als elektropositivstes Element in der Reihe der Halogene (das Astat als chemisch wenig untersuchtes Element soll hier nicht mit in Betracht gezogen werden) nimmt in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein. Als anorganische Verbindungen mit Stickstoff-

Jod-Bindung waren bis vor wenigen Jahren nur das Jodazid, das Jodcyanat (es enthält möglicherweise eine Jod-Sauerstoff-Bindung) und als einziges Substitutionsprodukt des Ammoniaks der „Jodstickstoff“ oder nach der neueren Nomenklatur das Stickstofftrijodid bekannt<sup>1</sup>. Es hatten sich allerdings schon früher Hinweise auf die Existenz auch von Monojodamin in Lösung ergeben. In Substanz isoliert worden war jedoch diese Verbindung nicht. Erst neuere Untersuchungen brachten schließlich Beweise für die Existenz auch des Mono- und Dijodamins und führten zur präparativen Isolierung des Monojodamins und des Monojodamin-1-Ammoniaks. Daneben konnten gewisse Widersprüche in der älteren Literatur bezüglich der Umsetzung zwischen Ammoniak und Jod geklärt werden. Auch zur Chemie und Struktur des schon lange bekannten Stickstofftrijodids bzw. seiner Ammoniak-Additionsverbindungen ergaben sich neue Gesichtspunkte. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten soll im folgenden im Zusammenhang berichtet werden.

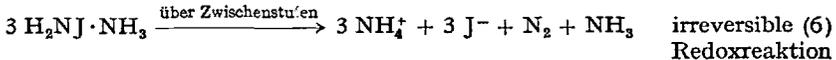
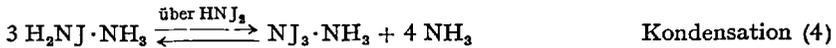
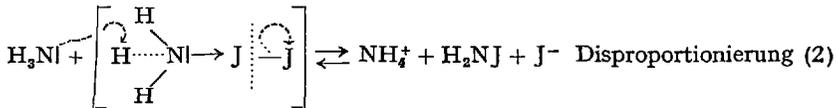
## II. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod

### a) Das Gleichgewichtsschema

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod erschien bisher wenig übersichtlich, denn sie führt bei verschiedenen Autoren zu sehr verschiedenen Ergebnissen. In der älteren Literatur finden sich zahlreiche Widersprüche selbst bei sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen (77). Neuere Untersuchungen haben nun ganz eindeutig gezeigt, daß das Ergebnis einer solchen Umsetzung bei sonst völlig gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel) sehr stark von den Konzentrationen der Ausgangssubstanzen Jod und Ammoniak abhängt. Zur Erklärung dieser Tatsache wurde das Gleichungsschema (Gleichungen 1–6) vorgeschlagen und durch verschiedene Versuchsreihen seine Gültigkeit belegt (74). Der erste Schritt ist also zunächst immer eine Adduktbildung zwischen Ammoniak und Jod. Das Jod fungiert hier genau wie in den 1:1-Komplexen des Jods mit organischen Aminen oder Pyridin als Acceptor, das Ammoniak mit seinem freien Elektronenpaar als Donator. Ein solcher Elektronen-Donator-Acceptor-Komplex läßt sich bereits in sehr verdünnten n-Heptanlösungen von Jod und Ammoniak ultraviolettspektroskopisch nachweisen (43). Das Jodmolekül wird in diesem Komplex stark polarisiert (Gleichung 1), eine Dissoziation oder besser Disproportionierung des Jods gemäß Gleichung 2 wird so schon vorbereitet. Ist überschüssiges Ammoniak vorhanden, so kann dieses ein Proton

<sup>1</sup> In neuester Zeit ist über die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-Jodamin berichtet worden (42).

übernehmen, und es entsteht als erstes Substitutionsprodukt des Ammoniaks das Monojodamin neben Ammoniumjodid. Das Monojodamin liegt zumindest bei tiefer Temperatur solvatisiert vor (Gl. 3). Aus dem Monojodamin kann nun entweder durch weitere Jodierung durch Jod analog Gl. 2 oder durch intermolekulare Ammoniakabspaltung über die Stufe des Dijodamins das Stickstofftrijodid entstehen, das je nach Temperatur, Ammoniakkonzentration oder Ammoniakpartialdruck ein oder drei Mole Ammoniak addiert (Gll. 4 und 5). Alle bis hier beschriebenen



Reaktionen sind Gleichgewichte. Ein bestimmter Endzustand läßt sich also sowohl von links (mit Gl. 1 beginnend) als auch von rechts (mit Gl. 5 beginnend) erreichen. In dieses System von Gleichgewichten greift nun die irreversible Redoxreaktion der Gl. 6 entscheidend ein. Aus einer instabilen Stickstoff-Jod-Verbindung, bei der es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das Monojodamin handelt, entstehen über bisher noch unbekannte Zwischenstufen Stickstoff, Ammoniak und Ammoniumjodid. Da das bei dieser Zersetzung sich bildende Ammoniumjodid seinerseits wieder in das System der Gleichgewichte eingreift, ergeben sich daraus Konsequenzen für den Ablauf der Gesamtreaktion bzw. für den jeweils erreichten stabilen Endzustand. Was sich im einzelnen also für die zu beobachtende Gesamtreaktion ergibt, sei im folgenden etwas genauer besprochen.

#### b) Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod ohne Lösungsmittel

Läßt man über einer Jodprobe den Ammoniakpartialdruck bei Raumtemperatur oder bei  $-10^\circ\text{C}$  sehr langsam und vorsichtig ansteigen, so wird zunächst von der festen Probe Ammoniak absorbiert. Unterbricht man die Ammoniakzufuhr, so stellt sich anfangs immer ein konstanter

Ammoniakgleichgewichtsdruck über der Probe ein (bei  $-10^{\circ}\text{C}$  0,5 Torr). Dies weist darauf hin, daß ein definiertes festes Jod-Ammoniak-Addukt gebildet wird. Analysen im Punkt eines schließlich folgenden plötzlichen Anstiegs des Gleichgewichtsdruckes führen jedoch nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Der Aufbau über die feste Phase bleibt unvollständig. Bei weiterem Ansteigen des Ammoniakdruckes verflüssigt sich die Probe. Eine geringfügige Stickstoffentwicklung kommt bald zum Stillstand, und man erhält eine selbst bei Raumtemperatur und 760 Torr Ammoniakpartialdruck vollkommen stabile dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die nur Spuren Ammoniumjodid enthält (14).

*Raschig* hielt die unter Blasenbildung vor sich gehende anfängliche Gasentwicklung für ein Aufsieden der sich unter starker Wärmeentwicklung bildenden Flüssigkeit (30). Seine Angaben, nach denen die entstandenen flüssigen Proben bei Verwendung absolut trockener Ausgangssubstanzen kein Ammoniumjodid enthalten, konnten von uns nicht bestätigt werden. Vielmehr findet auch bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit stets eine geringfügige Zersetzung (Gll. 2, 3, 4 und 6) statt. Absichtlich angefeuchtetes Ammoniakgas ändert das Bild nicht wesentlich. Auch hier kommt die Gasentwicklung nach kurzer Zeit zum Stillstand, und es resultieren stabile, nur etwas dunkler gefärbte Flüssigkeiten.

Die bei der anfänglichen Zersetzung entstandene geringe Menge an Ammoniumjodid genügt offensichtlich bereits, um das Gleichgewicht der Gl. 2 so weit nach links zu verschieben, daß die Konzentration der sich zersetzenden Stickstoff-Jod-Verbindung verschwindend klein wird.

Den typischen Verlauf eines tensimetrisch verfolgten Abbaus einer solchen bei  $-10^{\circ}\text{C}$  aus gasförmigem Ammoniak und Jod hergestellten Flüssigkeit gibt Abb. 1 wieder. Das Kurvenstück AB entspricht dem kontinuierlichen Druckabfall über einer sich bei Ammoniakentzug konzentrierenden ungesättigten Lösung. Nach anfänglicher Übersättigung (Kurvenstück BC) fällt schließlich Festsubstanz aus (BD: konstanter Dampfdruck über der gesättigten Lösung). Die zwei folgenden deutlichen Stufen zeigen die Existenz eines festen Dijod-2-Ammoniaks und eines festen Dijod-1-Ammoniaks bei  $-10^{\circ}\text{C}$  an (14).

Daß tatsächlich die zunehmende Konzentration an Ammoniumjodids die Zersetzung zum Stillstand kommen läßt, das System sich also selbst stabilisiert, konnte in zwei unabhängigen Versuchsreihen eindeutig belegt werden. In der ersten Reihe wurden wechselnde Mengen an Ammoniak im Bombenrohr bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit stets gleichen Mengen Jod zur Umsetzung gebracht. Das Ausmaß der Zersetzung gemäß Gl. 6 nimmt mit steigendem Ammoniakgehalt der Proben zu. Die Zersetzung hört jedoch stets bei einem konstanten Verhältnis von Ammoniak zu Ammonium-

jodid wie etwa vier zu eins (Molverhältnis) in den resultierenden Endlösungen auf. Kann dieses Verhältnis wegen eines zu großen Ammoniaküberschusses nicht mehr erreicht werden, so ist die Zersetzung quantitativ und entspricht in ihrer Stöchiometrie der Summe der Gll. 1, 2, 3 und 6. Unter Stickstoffentwicklung wird also das gesamte Jod zu Am-

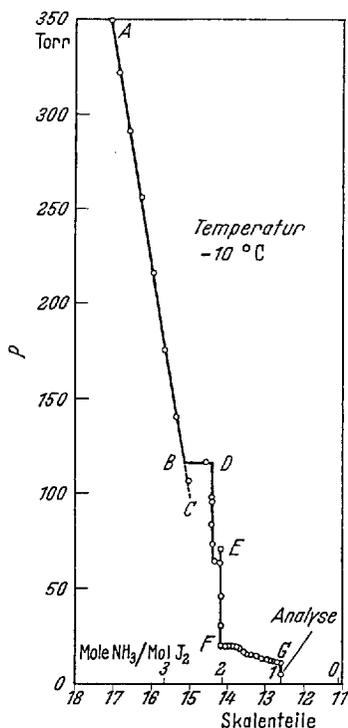


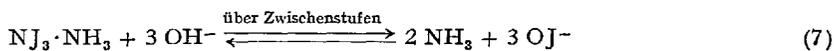
Abb. 1.  
Typische Abbauisotherme  
im System Ammoniak-Jod  
bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . Erläuterungen  
im Text

moniumjodid umgesetzt (man vergleiche auch Abschnitt IV e). In einer zweiten Versuchsreihe wurden zu einer konstanten Jodmenge in einem großen Überschuß von flüssigem Ammoniak bei  $20^{\circ}\text{C}$  im Autoklaven wechselnde Mengen Ammoniumjodid zugesetzt. Auch hier kommt die Zersetzung bei der gleichen Ammoniumjodidkonzentration wie in der ersten Versuchsreihe zum Stillstand. Auch Ammoniumnitrat in hoher Konzentration vermag die Gleichgewichte zu beeinflussen und die Zersetzung wenn auch nicht ganz zu verhindern, so doch stark zu verzögern. Die Lösungen sind nicht wie im Fall von Ammoniumjodidzusatz durch Jod braun gefärbt, sondern zeigen eine schwach gelbe Färbung. Nach Gleichgewichtsüberlegungen sollten sie Jodnitrat oder Jod(Ammoniak)-nitrat enthalten (14).

Geht man bei der Umsetzung von reinem Jod mit reinem Ammoniak von  $-10^{\circ}\text{C}$  aus zu tieferen Temperaturen, so wird das Bild insofern komplizierter, als nicht nur Ammoniak-Jod-Addukte, sondern auch die durch die verschiedenen Gleichgewichte miteinander verknüpften Stickstoff-Jod-Verbindungen als schwerlösliche Bodenkörper auftreten können. Zu den in den Gll. 1 bis 5 formulierten Gleichgewichten kommen also noch die verschiedenen Lösungsgleichgewichte hinzu. Bezüglich der Zersetzung ändert sich jedoch grundsätzlich nichts. Sie verläuft bei tiefer Temperatur lediglich bedeutend langsamer. Beispielsweise fällt bei einer Umsetzung von Jod mit flüssigem Ammoniak im Überschuß unterhalb von  $-33^{\circ}\text{C}$  intermediär grünes, kristallines Stickstofftrijodid-3-Ammoniak aus. Die langsame Zersetzung in der Lösungsphase liefert jedoch selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter langsamer Nachlösung des Bodenkörpers quantitativ Ammoniumjodid und Stickstoff (20). Arbeitet man mit wenig fein verteiltem Jod und schmelzendem Ammoniak, so fällt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine rote Stickstoff-Jod-Verbindung – wie sich später zeigen wird, Monojodamin-1-Ammoniak – als Bodenkörper an. Auch sie erleidet jedoch langsam Zersetzung über die Lösungsphase (12).

### c) Die Reaktion zwischen Ammoniak und Jod in wäßriger Lösung

Auf die vielen schon länger bekannten Untersuchungen der Reaktion zwischen Ammoniak und Jod in wäßriger Lösung (11) soll hier nicht näher eingegangen werden. Der Vollständigkeit halber seien hier jedoch die wesentlichsten Vorgänge kurz skizziert, wobei zum Teil neuere Gesichtspunkte mit berücksichtigt sind. Die sehr glatt verlaufende Bildung des braunen bis schwarzvioletten, in Wasser schwer löslichen Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks erfolgt über ganz analoge Gleichgewichte, wie sie in den Gll. 1 bis 4 formuliert wurden, nur daß hier an die Stelle des Monojodamins teilweise die hypojodige Säure tritt. Als erste Stufe bei der Jodierung des Ammoniaks entsteht auch hier, wie sich in verdünnten Lösungen kinetisch nachweisen läßt, das Monojodamin (23). Das Stickstofftrijodid-1-Ammoniak geht sowohl in stark ammoniakalischer oder



alkalischer wäßriger Lösung als auch in starken wäßrigen Säuren reversibel in Lösung (Gll. 7 und 8). Mit Jodwasserstoff oder Ammoniumjodid wird auch in wäßriger Lösung völlig analog zu den Gll. 2 und 4 wieder Jod gebildet. Eine genügend hohe Konzentration an Ammonium-

jodid verhindert die Fällung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak auch in wäßriger Lösung. In ammoniakalischer Lösung verläuft die Zersetzung gemäß Gl. 6 unter Bildung von Stickstoff und Ammoniumjodid.

#### d) Organische Lösungsmittel

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist Jod zwar zumeist gut, Ammoniak dagegen nur mäßig oder wenig löslich. Damit hängt es zusammen, daß in organischen Lösungsmitteln unter Ausschluß von Wasser und bei Raumtemperatur die Gleichgewichte nahezu ganz auf der Seite des Jods bzw. der in organischen Lösungsmitteln zumeist gut löslichen Ammoniak-Jod-Addukte liegen. Zu einer Fällung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak oder anderer Stickstoff-Jod-Verbindungen kommt es jedoch nicht, auch nicht in absolutem Alkohol, in dem Ammoniak vergleichsweise gut löslich ist (in wasserhaltigem Alkohol kann dagegen Stickstofftrijodid-1-Ammoniak gefällt werden). In absolutem Tetrachlorkohlenstoff oder in Benzol, also in unpolaren Lösungsmitteln, die kein Ammoniumjodid lösen, tritt eine partielle Entmischung ein (32). Es fallen braune Tröpfchen aus, die Jod, Ammoniumjodid und Ammoniak enthalten. Für die Zersetzung in diesen Tröpfchen gilt sicher Ähnliches wie für die aus Ammoniak und Jod allein erhaltenen braunen Flüssigkeiten. Daß auch in organischen Lösungsmitteln Gleichgewichte vorliegen, kann durch die verschiedensten Versuche gezeigt werden. So fällt beispielsweise bei Zugabe einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer an Jod und Ammoniak nahezu gesättigten Lösung in Alkohol ein Gemisch von Silberjodid und schwarzem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak aus (74). Durch Schütteln mit Wasser kann man aus mit Jod und Ammoniak gesättigtem Diäthyläther Stickstofftrijodid-1-Ammoniak ausfällen. Die Fällung verschwindet jedoch wieder, wenn man Alkohol zugebt, bis die Phasentrennung aufgehoben ist.

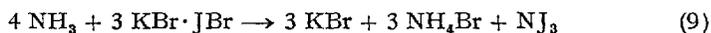
Bei Temperaturen unterhalb von  $-33^{\circ}\text{C}$  und mit einem Überschuß von flüssigem Ammoniak fällt mit Lösungen von Jod in organischen Lösungsmitteln grünes Stickstofftrijodid-3-Ammoniak aus. Die Verhältnisse ähneln also hier denen ohne Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Absieden des überschüssigen Ammoniaks bis zu einer gesättigten Lösung in dem entsprechenden Lösungsmittel lösen sich die Fällungen wieder auf. Die Verwendung von Jodlösungen an Stelle von Jod selbst kann bei der Darstellung von Stickstoff-Jod-Verbindungen von Vorteil sein, da das Jod in feinverteilter Form zur Anwendung kommt (Abschnitt IVc). Bei Temperaturen unterhalb von  $-75^{\circ}\text{C}$  kann auch das rote Monojodamin-1-Ammoniak aus Lösungsmittelgemischen mit flüssigem Ammoniak ausfallen (15).

### III. Das Stickstofftrijodid

#### a) Ammoniak-Anlagerungsverbindungen

Ammoniak-anlagerungsverbindungen des Stickstofftrijodids sind seit langem bekannt. Neuere tensimetrische Untersuchungen in Verbindung mit Röntgen-Identifizierungsmethoden der erhaltenen Produkte haben jedoch gezeigt, daß von den in der Literatur beschriebenen Ammoniak-Anlagerungsverbindungen nur zwei als definierte Phasen existieren. Es sind dies das grüne kristalline Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und das braune kristalline oder schwarze amorphe bzw. mikrokristalline Stickstofftrijodid-1-Ammoniak (19, 20). Die Existenz eines in neuerer Zeit von *Watt* und *Foerster* auf Grund einer Stickstoff-Jod-Verhältnisanalyse angenommenen Stickstofftrijodid-12-Ammoniaks konnte nicht bestätigt werden (14, 15).

Die Frage, ob sich auch ammoniakfreies Stickstofftrijodid präparativ herstellen läßt, scheint durch ältere Literaturangaben (17) mit Ja beantwortet. Indessen widersprechen sich die Berichte zum Teil sehr stark. *Cremer* und *Duncan* (4) geben eine genauere Vorschrift an. Danach soll beim Überleiten von Ammoniakgas über Kaliumbromid-Jodbromid oder Cäsiumbromid-Jodbromid nach Gl. 9 reines ammoniakfreies Stickstofftrijodid in quantitativer Ausbeute entstehen. Es wird durch Aus-



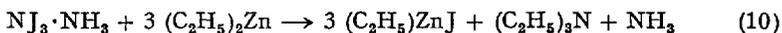
waschen mit Wasser salzfrei erhalten. Nach neueren Erfahrungen sind bezüglich der präparativen Darstellbarkeit von reinem, ammoniakfreiem Stickstofftrijodid jedoch Zweifel angebracht. Proben, die weniger als ein Mol Ammoniak pro Mol Stickstofftrijodid enthalten, sind selbst unter Wasser hochgradig explosiv und zersetzlich (vergleiche auch Abschnitt III c). Bei dieser Zersetzung entsteht stets auch Jod, das durch Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Waschalkohol ist selbst nach stundenlangem Auswaschen immer noch jodhaltig. Selbst bei tiefen Temperaturen bis  $-90^\circ\text{C}$  erfolgt beim Versuch, das 1-Ammoniak im Hochvakuum von Ammoniak zu befreien, stets Explosion oder Zersetzung, wobei Jod und Ammoniak absublimieren. Auch mit Schwefeldioxid oder Bortrifluorid läßt sich das Ammoniak nicht entfernen. Es erfolgt stets auch bei tiefer Temperatur Explosion. Die von *Cremer* und *Duncan* angegebene Reaktion ist außerdem wohl die einzige, bei der ohne die Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels aus Ammoniak und Halogen bzw. Interhalogenverbindung in einer heterogenen Gas-Festkörperreaktion direkt und quantitativ Stickstofftrijodid entstehen soll. Eigene Versuche haben z. B. im Gegensatz dazu gezeigt, daß sich Jodbromid oder Jodchlorid mit Natriumamid in unpolaren Lösungsmitteln nicht direkt zu

Stickstoff-Jod-Verbindungen umsetzen (Abschnitt IV c). Die Frage nach der Darstellbarkeit von ammoniakfreiem Stickstofftrijodid bedarf demnach wohl noch weiterer Bearbeitung.

Erste Hinweise ergaben sich bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen darauf, daß sich das Ammoniak im Stickstofftrijodid-1-Ammoniak durch Pyridin quantitativ ersetzen läßt, ohne daß es dabei zu einer Zerstörung des Stickstofftrijodidmoleküls kommt (11 a).

#### b) Die Struktur des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks

Als Beweis dafür, daß der „Jodstickstoff“ tatsächlich ein Ammoniak-anlagerungsprodukt des Stickstofftrijodids ist, daß also alle drei Jodatome an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden sind, wird im allgemeinen ein Versuch von *Silberrad* (34) angeführt, der gemäß Gl. 10 aus „Jodstickstoff“ und Zinkdiäthyl im Kilogramm-Maßstab wenige Gramm Triäthylamin erhielt. Will man diesem Versuch Beweiskraft zuerkennen,



so muß man annehmen, daß keinerlei Austauschreaktionen etwa der Art, wie in Gl. 11 formuliert, stattfinden können. Denn auf diese Weise gebildetes Diäthyljodamin könnte sich ebenfalls mit weiterem Zinkdiäthyl



zu Triäthylamin umsetzen. Dimethylamin oder Methylamin werden jedoch durch Stickstofftrijodid-1-Ammoniak glatt zu den entsprechenden Stickstoff-Jod-Verbindungen jodiert (12, 41).

Auf der anderen Seite spricht die Stöchiometrie der beiden durch Ammoniakentzug oder -zugabe reversibel ineinander umwandelbaren, durch Röntgenpulverdiagramme als selbständige feste Phasen eindeutig festgelegten Verbindungen  $\text{N}_2\text{J}_3\text{H}_3$  und  $\text{N}_4\text{J}_3\text{H}_9$  für das Vorliegen von Ammoniakaddukten des Stickstofftrijodids:  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  und  $\text{NJ}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$ . (Die mit Dijodamin formulierten Verbindungen gleicher Stöchiometrie wären  $3 \text{HNJ}_2 \cdot \text{NH}_3$  und  $3 \text{HNJ}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ ; Monojodamin ist dagegen „ammoniakreicher“ als  $\text{N}_2\text{J}_3\text{H}_3$ .) Genaue Röntgenstrukturuntersuchungen, die endgültigen Aufschluß über die Frage der Struktur und Konstitution dieser Verbindungen geben könnten, sind bisher noch nicht ausgeführt worden. Mit der nötigen Vorsicht können erste Hinweise auf die Struktur des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks aus seinem Infrarotspektrum entnommen werden (7) (Abb. 2). Das Spektrum zeigt im wesentlichen die bei Annahme der Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  des Moleküls  $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$  theoretisch zu erwartenden sechs NJ- und fünf NH-Schwingungen. (Eine Kopplung zwischen NH- und NJ-Schwingungen kann wegen der sehr

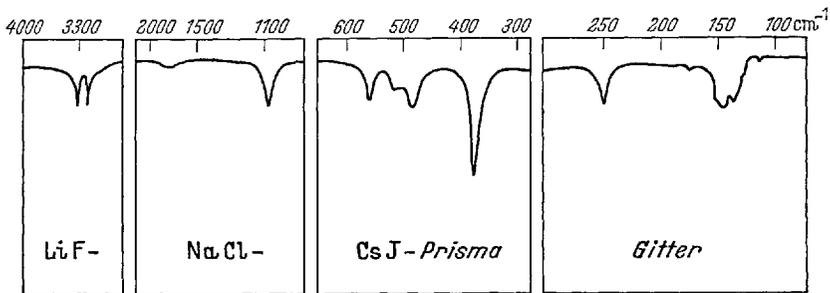


Abb. 2. Infrarotspektrum von festem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak. Für die verschiedenen Bereiche wurden verschiedene Spektrographen verwendet: Perkin-Elmer Modell 21, Beckmann IR 7, Beckmann IR 11.

unterschiedlichen Frequenzlagen vernachlässigt werden. Die Absorption bei  $515 \text{ cm}^{-1}$  ist einer  $\text{NH}_3$ -Rocking-Schwingung zuzuordnen (7.) Im übrigen zeigen das braun gefärbte, aus flüssigem Ammoniak hergestellte, kristalline Produkt und das aus wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung hergestellte schwarze amorphe oder mikrokristalline Produkt identische Infrarotspektren. Sie dürften sich demnach in ihrer Molekülstruktur nicht unterscheiden.

Legt man für das Stickstofftrijodid-1-Ammoniak die Molekülsymmetrie  $\text{C}_{3v}$  zugrunde, so kommen zwei grundsätzlich verschiedene Modelle in Betracht. Das Stickstofftrijodid sollte als Substitutionsprodukt des Ammoniaks wie dieses und wie das Stickstofftrifluorid (33) den Bau einer regulären trigonalen Pyramide besitzen. Das Stickstoffatom des angelegerten Ammoniaks kann nun entweder über das Stickstoffatom des Stickstofftrijodids gebunden sein, oder es wäre eine gleichmäßige Bindung des Ammoniakstickstoffs zu den drei Jodatomen des Stickstofftrijodids möglich. Auf Grund des Infrarotspektrums läßt sich eine Entscheidung hierüber nicht treffen. Andere Überlegungen sprechen jedoch zugunsten des zweiten Modells. Die Hydrolyse des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks unter Bildung von Hypojodit, die reversible Reaktion mit Ammoniumjodid unter Jodausscheidung und viele andere Reaktionen lassen erkennen, daß im Stickstofftrijodid das Jod der positivere und der Stickstoff der negativere Bindungspartner ist. Ein Vergleich der Elektronegativitäten nach *Pauling* (27) (N: 3,0; J: 2,5) läßt ebenfalls eine Polarisation der Stickstoff-Jod-Bindung in der genannten Richtung erwarten (man vergleiche demgegenüber (21, 22)). Das Ammoniak als typisches Elektronendonatormolekül sollte demnach über das positiv polarisierte Jod gebunden sein. Die relativ hohe Frequenzlage von vier NJ-Schwingungen macht unter der Annahme, daß dieses Modell tatsächlich zutrifft, einen gewissen Bindungsausgleich zwischen den drei kovalenten und den drei koordinativen Stickstoff-Jod-Bindungen im Molekül wahr-

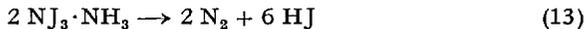
scheinlich. Die verglichen mit Amin-Komplexen des Jods festere Bindung des Ammoniaks im Stickstofftrijodid-Ammoniak scheint diese Annahme zu bestätigen (vergleiche (28, 44, 45)). Die mit  $559\text{ cm}^{-1}$  höchste NJ-Schwingung liegt deutlich niedriger, als auf Grund einer Abschätzungsregel für das Biatom N—J vorausgesagt wurde ( $600\text{ cm}^{-1}$  (38, 39)). Die Ausbildung einer Halogenbrücke über das positiv polarisierte Jod hat offensichtlich ähnliche Effekte zur Folge, wie sie von Wasserstoffbrückenbindungen her bekannt sind.

### c) Explosions- und Zersetzungsverhalten des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks

Das Stickstofftrijodid-1-Ammoniak ist keine stabile Verbindung. Die trockene Substanz zersetzt sich vielmehr entweder langsam kontinuierlich oder durch Explosion. Die Explosion kann dabei durch geringste mechanische Einwirkungen, durch Erwärmen oder auch durch Bestrahlung hervorgerufen werden. Die Zersetzung verläuft nach folgender Summengleichung:



*Meerkämper*, der das Zersetzungsverhalten des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks in neuerer Zeit eingehend studiert hat, nimmt zwei Teilreaktionen an (24) (Gl. 13 und 14). Demnach entsteht im ersten Schritt Stickstoff und Jodwasserstoffsäure. Letztere zersetzt weiteres Stickstoff-



trijodid-1-Ammoniak unter Bildung von Ammoniumjodid, Stickstoff und Jod. Licht wirkt beschleunigend auf die Zersetzung. Es handelt sich jedoch nicht um eine echte photochemische Reaktion, sondern die Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit beruht auf einem thermischen Effekt (24). Das gleiche gilt für die Zündung von Explosionen durch Lichtblitze oder durch  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlen (24, 1). Es ist versucht worden, die „Lichtempfindlichkeit“ des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks für photographische Zwecke nutzbar zu machen. Eine praktische Anwendung haben diese Verfahren jedoch bisher nicht gefunden (24, 32).

Sowohl die stetige Zersetzung als auch die Explosivität sind sehr stark von der Art der Aufbewahrung abhängig. So ist die stetige Zersetzung im Dunkeln unter 15 Torr Luft etwa dreimal schneller als unter 15 Torr Ammoniakatmosphäre. Unter stark ammoniakhaltiger Luft oder unter Ammoniakatmosphäre bei Normaldruck ist im Dunkeln sogar über Monate hinweg keinerlei Zersetzung festzustellen (24). Im Hochvakuum tritt dagegen entweder nach kurzer Zeit Explosion ein, oder

besonders kleinere Proben zersetzen sich stetig, wobei sich Stickstoff entwickelt, und Jod, Ammoniak und Ammoniumjodid absublimieren (10, 13, 15). Säuredämpfe führen ebenfalls schnelle Zersetzung oder Explosion herbei. *Meerkämper* führt diese Tatsachen darauf zurück, daß Spuren von adsorbiertem Ammoniak den gemäß Gl. 13 entstehenden Jodwasserstoff durch Neutralisation unschädlich machen, und es deshalb nicht zu einer weiteren Zersetzung nach Gl. 14 kommen kann. Dann dürfte die Zersetzung unter Ammoniakatmosphäre jedoch maximal um den Faktor vier verzögert werden (Stöchiometrie der Gl. 13 und 14), nicht jedoch praktisch ganz aufhören. Gl. 14 legt den Schluß nahe, daß die Jodwasserstoffsäure ähnlich wie auch andere Säuren dem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak das koordinativ gebundene Ammoniak entzieht, und daß so entstandenes ammoniakfreies Stickstofftrijodid spontan in Stickstoff und Jod zerfällt. Da eine solche Abspaltung von Ammoniak natürlich auch thermisch oder im Hochvakuum vor sich gehen kann, ist der Zerfall des Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks in das instabile Stickstofftrijodid und Ammoniak vielleicht stets der primäre Reaktionsschritt, und erst hierbei wird die für den Zerfall nach Gl. 13 nötige Aktivierungsenergie frei.

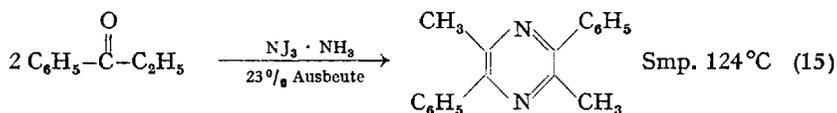
In ammoniakalischer wäßriger Lösung oder in flüssigem Ammoniak nimmt die Zersetzung einen anderen Verlauf, da hier evtl. entstehendes Jod sofort mit überschüssigem Ammoniak weiterreagiert. Da hier außerdem die in Abschnitt II a besprochenen Gleichgewichte vorliegen, Stickstofftrijodid-Ammoniak-Addukte bei Ammoniaküberschuß aber praktisch stabil zu sein scheinen, muß hier Monojodamin als Zwischenstufe bei der Zersetzung angenommen werden. Die Zersetzungsreaktion dieser Verbindung ist in Abschnitt IV e ausführlicher besprochen.

#### d) Metallderivate des Stickstofftrijodids

Neuere Untersuchungen (18) haben gezeigt, daß sich aus reinem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und Metallamiden in flüssigem Ammoniak schwarze Anlagerungsverbindungen bilden. So konnte mit Silberamid eine Verbindung der Zusammensetzung  $NJ_3 \cdot AgNH_2$  isoliert werden (die gleiche Substanz erhielt *Silberrad* bereits früher aus wäßriger Lösung (35)), während die entsprechenden Verbindungen mit Natriumamid, Kaliumamid, Lithiumamid und Zinkamid noch nicht rein dargestellt werden konnten. Die Reaktion bleibt bei Verwendung von in flüssigem Ammoniak leichtlöslichen Amiden wie Kaliumamid oder Natriumamid nicht auf der Stufe der schwarzen Anlagerungsverbindungen stehen, sondern es bilden sich mit überschüssigem Amid sehr zersetzliche rote Lösungen, die möglicherweise ein Anion des Monojodamins enthalten (18).

## e) Verwendung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak bei organischen Reaktionen

Während eine ganze Reihe von Arbeiten die Verwendung von Jod in flüssigem Ammoniak bei organischen Reaktionen beschreiben (man vergleiche die Zusammenfassung bei *Smith (36)*), ist Stickstofftrijodid-1-Ammoniak als definierte Verbindung nur in einigen wenigen Fällen verwendet worden, und zwar stets als Suspension in wäßrigem Ammoniak. Bei den Reaktionen des Jods in flüssigem Ammoniak spielt sicherlich das Monojodamin als Zwischenstufe eine wesentliche Rolle. In wäßriger, ammoniakhaltiger Lösung kommt daneben noch die hypojodige Säure als im Gleichgewicht befindliche Reaktionskomponente in Betracht. Es bleibt also dahingestellt, ob in Suspensionen von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak in wäßrigem Ammoniak tatsächlich dieses selbst mit den organischen Partnern reagiert. Da jedoch in einigen Arbeiten Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zunächst rein isoliert worden ist, um es dann anschließend mit organischen Verbindungen umzusetzen, seien an dieser Stelle die Ergebnisse kurz skizziert. *Fellman, Wilen* und *Van der Werf* fanden in einer neueren Arbeit, daß Ketone mit wäßrig-ammoniakalischen Suspensionen von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zu substituierten Pyrazinen

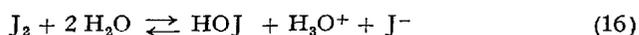


reagieren (Gl. 15) (8). Auf diese Weise wurden aus den entsprechenden Ketonen 2,5-Diäthyl-3,6-dimethylpyrazin, 2,5-Diphenyl-3,6-dimethylpyrazin und aus Cyclohexanon Octahydrophenazin erhalten. Aus Aceton entsteht in geringer Ausbeute 2,5-Dimethylpyrazin. Methylketone liefern jedoch in überwiegender Menge Jodoform und Säureamid. Die Reaktion kann sehr vorteilhaft zur präparativen Darstellung von Jodoform aus Aceton benutzt werden (2). Phenole und Naphthole werden im Ring durch Jod substituiert; aus Tyrosin entsteht auf diese Weise 3-Jod-tyrosin und 3,5-Dijod-tyrosin (8, 43). Benzol, Naphthalin, Diäthyläther, Essigester und Acetamid reagieren dagegen nicht mit Stickstofftrijodid-1-Ammoniak (8). Aus Alkoholen und Säuren entstehen bei  $-10^\circ\text{C}$  die entsprechenden Alkyl- bzw. Acyl-hypoiodite, die durch Additionsreaktionen an olefinische Doppelbindungen nachgewiesen werden können (29). Methylamin und Dimethylamin werden durch Stickstofftrijodid-1-Ammoniak ohne Gegenwart eines anderen Lösungsmittels am Stickstoff jodiert (12, 41).

## IV. Mono- und Dijodamin

### a) Hinweise für die Existenz von Monojodamin

Da die Lösungen oder besser Reaktionsmischungen von Jod in flüssigem Ammoniak in vieler Hinsicht ähnlich wie wäßrige Lösungen von hypojodiger Säure reagieren, wurde sehr oft in Analogie zur Hydrolyse des Jods bei seiner Ammonolyse als erste Stufe der Ammoniakjodierung Monojodamin formuliert (Gll. 16 und 17). Eine Isolierung dieser Verbindung gelang bis vor kurzem jedoch nicht. Zwischen  $-33^{\circ}\text{C}$  und  $-70^{\circ}\text{C}$  erhält man aus Jod und flüssigem Ammoniak stets das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak als schwerlösliche Verbindung. Die Zersetzlichkeit der Lö-



sungen von reinem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zeigt jedoch, daß in Lösung chemische Veränderungen vor sich gehen, bei denen andere Stickstoff-Jod-Verbindungen entstehen. Das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak ist nämlich bis  $-25^{\circ}\text{C}$  herauf vollkommen stabil, wenn es als Festsubstanz vorliegt (20). Diese Zersetzungsreaktion, die unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Ammoniumjodid vor sich geht (Gll. 5 und 6) steht in Parallele zu der genau untersuchten Zersetzung des Monochloramins (9) und zur Zersetzung des Monobromamins (16, 17) in flüssigem Ammoniak, die ebenfalls unter Bildung von Stickstoff und Ammoniumhalogenid verlaufen. Einen Hinweis darauf, daß in verdünnten Lösungen in flüssigem Ammoniak eine Verbindung entsteht, bei der nur ein Jodatomb pro Molekül gebunden ist, ergaben Versuche mit leichtlöslichen Alkaliäminen (18). Bei Zugabe von Kaliumamid zu einer Suspension von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak reagiert dieses unter Bildung einer sehr zersetzlichen roten Lösung. Die wenig löslichen grünen Kristalle des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks lösen sich dann gerade auf, wenn ein Mol Kaliumamid pro Jodatomb zugegeben wird. Diese Auflösung geschieht dabei praktisch momentan, während sich die Zersetzung in der Lösung unter Entfärbung als Zeitreaktion anschließt. Die Vorgänge lassen sich am besten deuten, wenn man die Bildung eines Anions des Monojodamins annimmt (18). Beim Abschrecken einer Bodenkörper enthaltenden gesättigten Lösung von reinem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak entsteht ein ebenfalls roter Substanzkuchen. Der Bodenkörper verändert dagegen seine Farbe kaum. Da es sich bei dieser in festem Ammoniak eingebetteten roten Substanz, die zunächst nicht rein isoliert worden war (18, 20), um das Mono- oder Dijodamin bzw. um Ammoniaklagerungsverbindungen handeln konnte, wurden die Versuche fortgesetzt mit dem Ziel, die Substanz rein zu isolieren und Beweise für ihre Konstitution zu erhalten.

b) Die Isolierung neuer Stickstoff-Jod-Verbindungen

Reines, von Ammoniumjodid durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak befreites Stickstofftrijodid-3-Ammoniak löst sich bei etwa  $-75^{\circ}\text{C}$  zu ca. 1 mg/ml in flüssigem Ammoniak zu einer fast farblosen Lösung auf. Trennt man durch Dekantieren von überschüssigem Bodenkörper ab und schreckt die Lösung mit flüssigem Stickstoff ab, so erhält man einen tiefrot gefärbten Substanzkuchen, der aus viel überschüssigem festem Ammoniak und einer roten Stickstoff-Jod-Verbindung besteht. Im Hochvakuum kann bei  $-90^{\circ}\text{C}$  oder darunter festes Ammoniak entfernt werden (15).

Für diese wie für alle anderen Versuche, die bei konstanter tiefer Temperatur ausgeführt werden mußten, wurde ein Tieftemperaturthermostat benutzt, der auf einem schon länger bekannten Prinzip beruht. Die Funktionsweise des verbesserten und mit modernen automatischen Regelgeräten betriebenen Geräts geht aus Abbildung 3 hervor. Aus dem Vorratsgefäß V wird flüssige Luft oder flüssiger Stickstoff durch den eigenen Dampfdruck in ein

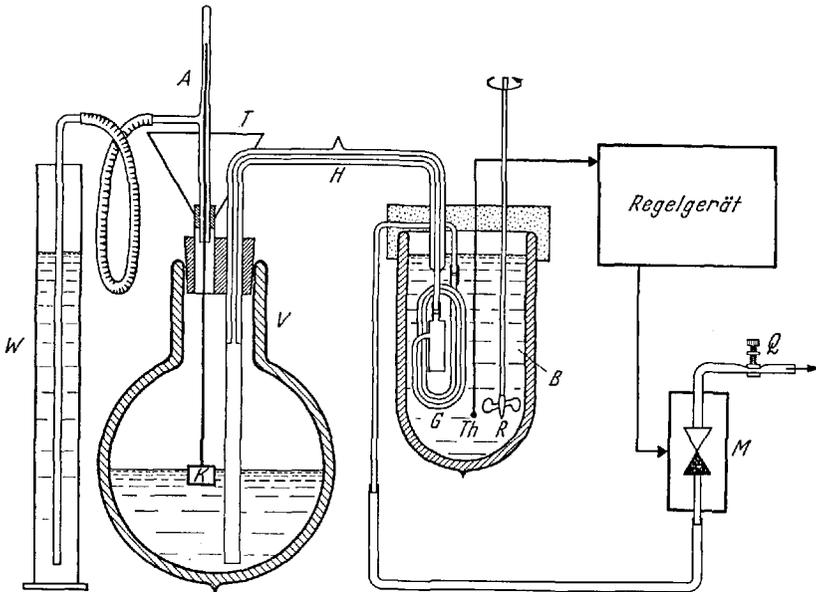


Abb. 3. Tieftemperaturthermostat mit flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff als Kühlmittel. V = Vorratsgefäß, W = Wassersäule als Überdruckventil, K = Korkschwimmer, A = Anzeige für Kühlmittelvorrat, T = Trichter zum Nachfüllen von Kühlmittel, H = Heber aus Glas mit Vakuummantel, G = Verdampfergefäß mit Wärmeaustauscherschlange, B = zu temperierendes Kältebad, Th = Thermoelement (Eisen/Konstantan), R = Rührer, M = vom Regelgerät gesteuertes Magnetventil, Q = Quetschhahn zur Regulierung der Kühlintensität bei geöffnetem Magnetventil.

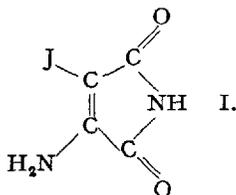
Verdampfergefäß G gedrückt, das sich in dem zu temperierenden Bad B befindet. Zur Überleitung des Kühlmittels dient ein mit einem evakuierten Mantel umgebener Heber aus Glas. Das in G verdampfende Kühlmittel entweicht gasförmig über das elektromagnetisch betätigte Ventil M. Die Temperatur im Bad B wird durch ein Thermolement Th kontrolliert, dessen Thermo-spannung auf das Regelgerät gegeben wird. Ist die am Regler eingestellte Solltemperatur erreicht, so wird das Ventil M geschlossen, und das durch Verdampfen von Kühlmittel im Verdampfergefäß entstehende Gaspolster verhindert ein weiteres Übertreten von Kühlmittel aus dem Vorratsgefäß. Der im Vorratsgefäß entstehende Überdruck kann über die Wassersäule W entweichen. Da man über den Trichter T Kühlmittel während einer Förderpause nachfüllen kann, ist das Gerät auch für den Dauerbetrieb sehr gut geeignet. Der Kühlmittelverbrauch beträgt etwa acht bis zehn Liter flüssiger Stickstoff in vierundzwanzig Stunden bei einer Badtemperatur von  $-100^{\circ}\text{C}$ . Die Regelgenauigkeit ist je nach verwendetem Regelgerät verschieden, ist aber besser als  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  (5).

Beim Abpumpen des freien Ammoniaks im Hochvakuum aus dem Gemisch mit der roten Verbindung wird offensichtlich auch locker gebundenes Addukt-Ammoniak mit entfernt. Man erhält bei genügend langer Pumpzeit und bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen eine schwarze Verbindung als Rückstand. Analysen ergeben ein Verhältnis von Stickstoff zu Jod wie eins zu eins. Die in Vergleichsversuchen aus festem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak durch Abpumpen unter gleichen Bedingungen erhaltenen Proben sind dagegen braun und haben nahezu die Zusammensetzung des reinen Stickstofftrijodid-1-Ammoniaks. Will man die rote Verbindung, die demnach ein Ammoniakaddukt der schwarzen Verbindung darstellt, erhalten, so muß man dafür Sorge tragen, daß beim Entfernen des überschüssigen festen Ammoniaks dessen Partialdruck nur wenig unter den des freien Ammoniaks absinkt (12 Torr bei  $-90^{\circ}\text{C}$ ). Man läßt z. B. das überschüssige Ammoniak in eine Kühlfalle b sublimieren, deren Temperatur nur etwa 5 bis  $15^{\circ}\text{C}$  niedriger liegt als die des Gefäßes a mit dem Substanzgemisch. Bei Temperaturen im Gefäß a zwischen  $-90$  und  $-105^{\circ}\text{C}$  bleibt nach einem bis sechs Tagen eine rein rote Substanz zurück, deren Analysen stets ein Verhältnis nahe bei Stickstoff zu Jod wie zwei zu eins ergeben. Auf Ausschluß von Ammoniumjodid ist bei diesen Versuchen streng zu achten, da Ammoniumjodid bei diesen tiefen Temperaturen ein 5-Ammoniak bildet.

Da die neuen Stickstoff-Jod-Verbindungen auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials keine Ammoniakaddukte des Stickstofftrijodids sein können, muß angenommen werden, daß in den Auflösungen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniaks in flüssigem Ammoniak Gleichgewichte vorliegen, bei denen Mono- und Dijodamin als neue Verbindungen entstehen (Gll. 18, 19 und 20). Da Mono- und Dijodamin sicherlich auch Zwischenstufen bei der Jodierung des Ammoniaks mit Jod darstellen, diese Reaktion aber reversibel ist, steht dies im Einklang mit den bei der Umsetzung zwischen Jod und Ammoniak gemachten Beobachtungen. Daß



versucht (75). Experimente mit Maleinsäurediäthylester führten schließlich zum Erfolg. Rührt man den Ester, der mit flüssigem Ammoniak mischbar ist, mit einer Suspension von reinem Stickstofftrijodid-3-Ammoniak in flüssigem Ammoniak bei  $-33^{\circ}\text{C}$ , so löst sich ständig Bodenkörper nach und innerhalb weniger Stunden entsteht eine völlig klare, orange gefärbte Lösung. Aus dieser kann unter geeigneten Bedingungen eine gelbe Verbindung isoliert werden, die das  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -Jod-maleinimid I. darstellt. Nach einer Anlagerung von Monojodamin an die Doppelbindung des Esters hat also noch eine Dehydrierung, eine Ammonolyse des Esters und ein Ringschluß zum Imid stattgefunden.



Da das Monojodamin ein Zwischenprodukt bei der Jodierung des Ammoniaks zum Stickstofftrijodid darstellt, sollte es sich nicht nur auf dem bisher beschriebenen Umweg über eine Ammonolyse des Stickstofftrijodids, sondern unter geeigneten Bedingungen auch direkt aus Jod oder Verbindungen des positiv einwertigen Jods und Ammoniak darstellen lassen. Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung von wenig fein verteiltem Jod mit einem großen Überschuß an schmelzendem Ammoniak bei  $-78^{\circ}\text{C}$  direkt die rote Substanz (12, 13), die sich allerdings unter flüssigem Ammoniak langsam in das grüne Stickstofftrijodid-3-Ammoniak umwandelt. Löst man das Jod in Dimethyläther, so kann man bei  $-100^{\circ}\text{C}$  arbeiten und erhält mit Ammoniak ebenfalls den roten Stoff. Auch aus Jodchlorid, Jodbromid und Jod(Pyridin)-nitrat entsteht bei der Umsetzung mit überschüssigem schmelzendem Ammoniak glatt die rote Verbindung neben dem entsprechenden Ammoniumsalz.

Verwendet man nicht reines Ammoniak, sondern ein Gemisch aus flüssigem Ammoniak und Chloroform im Verhältnis eins zu vier (Smp. ca.  $-92^{\circ}\text{C}$ ), so unterbleibt bei  $-90^{\circ}\text{C}$  und auch darüber die Umwandlung zum Stickstofftrijodid-3-Ammoniak vollkommen, da die rote Substanz in diesem Gemisch sehr schwer löslich ist, die Umwandlung aber über die Lösungsphase vor sich zu gehen scheint. Eine saubere Trennung von den bei der Darstellung gleichzeitig gebildeten Ammoniumsalzen ist allerdings nur beim Ammoniumnitrat durch Auswaschen mit diesem tief-schmelzenden Lösungsmittelgemisch möglich.

Es wurde auch versucht, Monojodamin aus Natriumamid und Jod oder Jodchlorid in ammoniakfreien, inerten Lösungsmitteln darzustellen.

Im Gegensatz zu älteren Angaben in der Literatur entstehen dabei jedoch keine isolierbaren Stickstoff-Jod-Verbindungen. Die schwarzen Niederschläge bestehen vielmehr aus Addukten des Natriumamids mit Jod oder Jodchlorid. Diese Addukte sind nicht stabil, sondern zersetzen sich langsam unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Natriumjodid bzw. Natriumchlorid (15). Es ist wahrscheinlich, daß diese Zersetzung über Monojodamin als Zwischenstufe verläuft. Für eine Darstellung des Monojodamins sind diese Umsetzungen jedoch nicht geeignet, da auch bei tiefer Temperatur die Zersetzung schneller ist als die Bildung der Stickstoff-Jod-Verbindung aus dem Anlagerungsprodukt des Natriumamids.

#### d) IR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur

Um von den neuen Stickstoff-Jod-Verbindungen Infrarotspektren aufnehmen zu können, mußte wegen der thermischen Instabilität dieser Stoffe eine Küvette entwickelt werden, die ein Einfüllen der Substanzen und das Aufnehmen der Spektren bei möglichst tiefer Temperatur gestattete (6). Abb. 4 zeigt ein Schnittbild dieser Tieftemperaturküvette mit der Einfüllvorrichtung. Die Lösung der Substanz in flüssigem Ammoniak, die sich im Gefäß 22 befindet, wird mit Stickstoffüberdruck über eine Kapillare in die Küvette gedrückt, durch Abkühlen auf mindestens  $-90^{\circ}\text{C}$  eingefroren und das überschüssige feste Ammoniak im Hochvakuum absublimiert oder mit Hilfe der in Abschnitt IV b beschriebenen Technik entfernt. Auf den inneren Fenstern 16 bleibt die rote Substanz in fein verteilter Form zurück. Für die inneren Fenster wurde Kaliumchlorid als Material gewählt, weil dieses im Gegensatz zu Natriumchlorid oder erst recht zu Kaliumbromid oder Cäsiumjodid in flüssigem Ammoniak sehr wenig löslich ist. Die Versuche beschränkten sich deshalb auch zunächst auf den Spektralbereich zwischen  $4000$  und  $670\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$  bis  $15\ \mu$ ).

Bei der roten Substanz tritt im Bereich der NH-Valenzschwingungen eine Bande von einiger Intensität ( $3356\text{ cm}^{-1}$ ) neben einer sehr schwachen etwas niederfrequenteren Absorption ( $3302\text{ cm}^{-1}$ ) auf (Abb. 5). Im Bereich der NH-Deformationen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  finden sich zwei weitere Banden, die jedoch breit und verwaschen sind. Läßt man die rote Substanz in der evakuierten Küvette auf  $-90^{\circ}\text{C}$  erwärmen, so verfärbt sie sich bei Bestrahlung mit infrarotem Licht nach schwarz, und im Spektrum erscheint eine zweite intensive Bande bei  $3238\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  nimmt die Intensität dieser Bande noch zu, während die erste Bande vollkommen verschwindet (Abb. 6). Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  verschwindet schließlich auch die starke Bande bei  $3238\text{ cm}^{-1}$ , und es treten keine meßbaren NH-Schwingungen mehr auf (15). Ammoniumjodid entsteht

bei diesen Zersetzungs- oder Umwandlungsreaktionen nicht, oder es sublimiert so rasch ab, daß es infrarotspektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann (Ammoniumjodid zeigt bei  $3130\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Absorption).

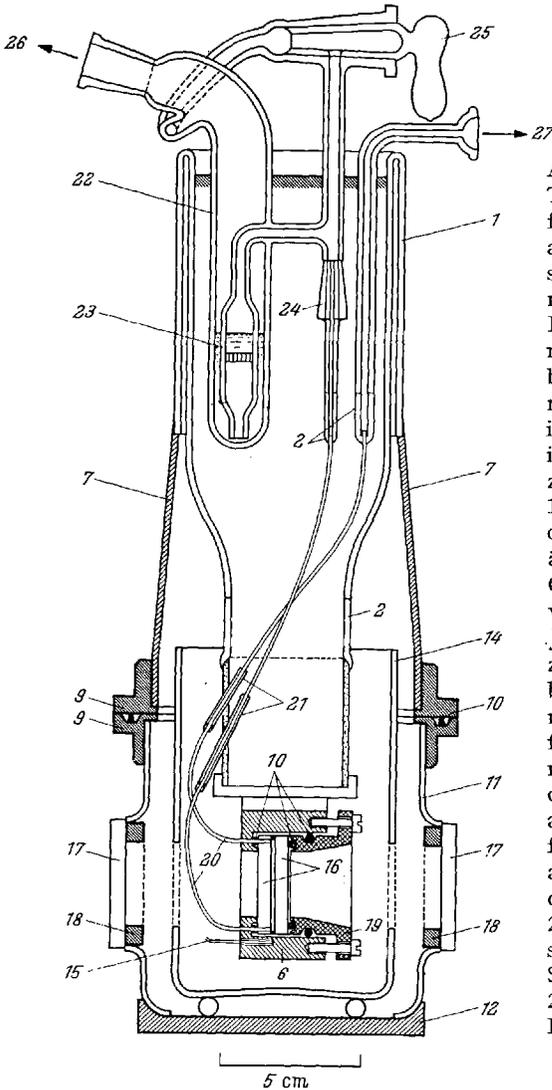


Abb. 4. Schnittbild der Infrarot-Tiefemperaturküvette mit Einfüllvorrichtung. 1 = Dewargefäß aus Jenaer Glas, 2 = Kovareinschmelzglas als Zwischenglas, ist mit dem darunter anschließenden Rohr aus Kovar-Einschmelzlegierung verschmolzen, 6 = Kupferblock, 7 = äußerer Teil des Vakuummantels, der Ansatz zum Evakuieren (senkrecht zur Zeichenebene) ist nicht gezeichnet, 9 = Flansch zum Öffnen des Vakuummantels, 10 = „O“-Ringe als Hochvakuumdichtungen, 11 = unterer Teil des äußeren Vakuummantels aus Jenaer Glas, 12 = Boden aus Eisen, 14 = versilberter Strahlungsschutz aus Jenaer Glas, 15 = Thermoelement zur Temperaturmessung im Kupferblock, 16 = KCl-Fenster, das linke mit zwei Bohrungen, 17 = Außenfenster aus NaCl, 18 = Eisenringe mit Planschliffen zur Befestigung der Außenfenster, 19 = Einsatzstück aus Kupfer zur Halterung der Innenfenster, 20 = Zuführungskapillaren aus Kovar, 21 = Durchführungen der Kapillaren in das Dewargefäß, 22 = Glasgefäß mit der Substanzlösung, 24 = Verbindungsschliffe, 25 = Stickstoffumwegleitung mit Hahn, 26 und 27 = Verbindungsschliffe zur Hochvakuumapparatur und zur Stickstoffleitung.

Diese Ergebnisse können mit Hilfe der bisher entwickelten Vorstellungen, nach denen es sich bei der roten Substanz um Monojodamin-1-Ammoniak handelt, gedeutet werden (15). Im freien Monojodamin sollten

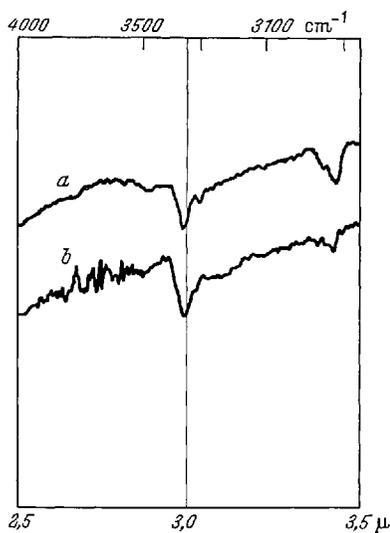


Abb. 5. NH-Valenzschwingungsbanden der roten Substanz (Monojodamin-1-Ammoniak); a = bei  $-100^{\circ}\text{C}$ , b = bei  $-150^{\circ}\text{C}$  aus zwei unabhängigen Versuchen. Die Banden bei ca.  $3000\text{ cm}^{-1}$  rühren von geringen Verunreinigungen mit Schliff-Fett, die sich nicht vermeiden ließen. Spektrograph: Perkin-Elmer Modell 21 mit LiF-Prisma.

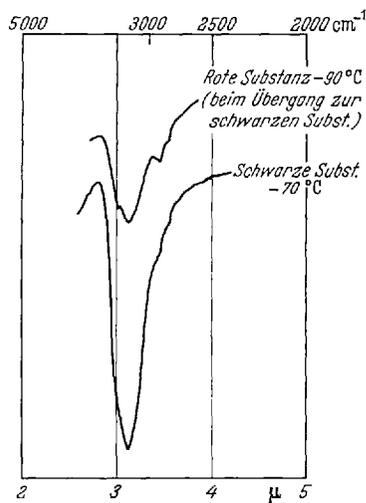


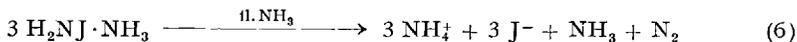
Abb. 6. NH-Valenzschwingungsbanden von Mono- und Dijodamin. Spektrograph: Perkin-Elmer Modell 21 mit NaCl-Prisma.

zwei NH-Valenzschwingungen zu beobachten sein (Symmetrie  $C_s$ ). Dem angelagerten Ammoniakmolekül kämen ebenfalls zwei Schwingungen im NH-Valenzbereich zu. Eine Kopplung der relativ hochfrequenten NH-Schwingungen dürfte wegen der dazwischenliegenden schweren Jodatome zu vernachlässigen sein. Beim freien Dijodamin ist dagegen nur eine NH-Valenzschwingung zu erwarten. Im Spektrum des gasförmigen Monochloramins wurde demgegenüber aber nur eine NH-Valenzbande bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, wahrscheinlich, weil die zweite eine zu geringe Intensität besitzt (25). Festes Ammoniak zeigt bei  $-195^{\circ}\text{C}$  zwei Absorptionen mit  $3378\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ) und  $3223\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ). Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden beträgt etwa zehn zu eins (31, 37). Die im Spektrum der roten Substanz auftretende Absorption bei  $3356\text{ cm}^{-1}$  kann demnach als Überlagerung der jeweils intensiveren Banden des Monojodamins und des angelagerten Ammoniaks gedeutet werden. Sie liegt um rund  $20\text{ cm}^{-1}$  langwelliger als im reinen festen Ammoniak bzw. als im gasförmigen Monochloramin. Eine solche Verschiebung liegt beim Ammoniak im Bereich der Werte, die sich auch bei der Anlagerung von

Ammoniak an Kationen der Übergangsmetalle ergeben. Die zu erwartende zweite Bande des Ammoniaks und des Monojodamins macht sich in den Spektren wegen ihrer geringen Intensitäten nicht eindeutig bemerkbar. Eine Andeutung einer zweiten Absorption findet sich bei  $3302\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5). Daß es sich beim Spektrum der roten Substanz nicht um eine Überlagerung der Spektren des Dijodamins (nur eine NH-Valenzschwingung) und von Ammoniak handeln kann, zeigt das Auftreten nur einer einzigen intensiven Bande an einer anderen Stelle des Spektrums beim Erwärmen. Wie die Abpumpversuche gezeigt hatten, verliert die rote Substanz beim Erwärmen Ammoniak. Es entsteht zuerst unter Schwarzfärbung eine Verbindung mit dem Stickstoff-Jod-Verhältnis eins. Oberhalb von  $-90^\circ\text{C}$  wird jedoch weiter Ammoniak abgespalten. Das damit in Zusammenhang stehende Auftreten der intensiven Einzelbande bei  $3238\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 6) kann nur damit gedeutet werden, daß Dijodamin entstanden ist. Dichloramin absorbiert im Gaszustand bei  $3279\text{ cm}^{-1}$  (25). Da vorher an dieser Stelle keine Absorption zu beobachten war, kann die rote Substanz kein Ammoniak-Anlagerungsprodukt des Dijodamins sein, sondern dieses muß nachträglich bei der thermischen Abspaltung von Ammoniak entstanden sein. Es bleibt also nur die oben gegebene Deutung der roten Substanz als Monojodamin-1-Ammoniak. Oberhalb von ca.  $-60^\circ\text{C}$  spaltet auch das Dijodamin noch weiter Ammoniak ab. Es entsteht Stickstofftrijodid, das im Hochvakuum unter Zersetzung in Stickstoff und Jod flüchtig geht (15). Die Aufnahme von entsprechenden Spektren im Bereich der NJ-Valenzschwingungen ist vorgesehen.

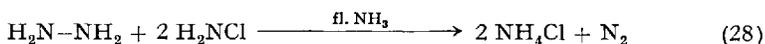
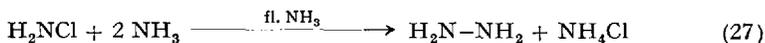
e) Zersetzung des Monojodamins in flüssigem Ammoniak

Während sich Monojodamin im Hochvakuum wie im vorigen Abschnitt beschrieben unter intermolekularer Ammoniakabspaltung über Dijodamin und Stickstofftrijodid zu Ammoniak, Stickstoff und Jod zersetzt, folgt die Zersetzung der Lösungen in flüssigem Ammoniak der Stöchiometrie der Gl. 6. Monochloramin und Monobromamin zersetzen sich in



flüssigem Ammoniak völlig analog und bilden die entsprechenden Endprodukte. Vom Chloramin ist bekannt, daß diese Reaktion über mehrere Zwischenstufen verläuft, und zwar entsteht zunächst Hydrazin, das unter geeigneten Reaktionsbedingungen isoliert werden kann, da die anschließende Oxydation des Hydrazins durch überschüssiges Monochloramin eine Induktionsperiode besitzt (3, 9, 26) (Gl. 27 und 28). Bei der Zersetzung des Monobromamins in flüssigem Ammoniak unter Zusatz von Kaliumamid konnte ebenfalls Hydrazin isoliert werden (16, 17),

so daß auch hier ein ähnlicher Reaktionsweg anzunehmen ist. In zersetzten Lösungen des Monojodamins in flüssigem Ammoniak konnte jedoch bisher in keinem Fall, auch nicht bei Zusatz von überschüssigen Ammonobasen, Hydrazin isoliert werden (18, 40). Zugeseztes Hydrazin



reagiert jedoch sehr heftig und momentan mit Lösungen des Monojodamins in flüssigem Ammoniak unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Ammoniumjodid. Eventuell noch als Bodenkörper vorhandenes Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wird nachgelöst. Ein Reaktionsschritt gemäß Gl. 28 ist demnach auch beim Monojodamin möglich. Wahrscheinlich ist das Fehlen einer Induktionsperiode für die Redoxreaktion beim Monojodamin der Grund dafür, daß sich das Hydrazin nicht isolieren läßt. Eine Zersetzungsreaktion des Monojodamins in flüssigem Ammoniak analog den Gl. 27 und 28 kann demnach durchaus in Betracht gezogen werden, womit sich das Jodamin in die Reihe der übrigen, bezüglich ihrer Zersetzung in flüssigem Ammoniak näher untersuchten Halogenamine einordnen würde (15). Die größere Zersetzlichkeit und Farbvertiefung von Monojodaminlösungen bei Zugabe von Kaliumamid (18) findet ebenfalls eine Parallele bei den anderen Halogenaminen (16, 18, 17, 9, 3, 26).

## Literatur

1. *Bowden, F. P., and K. Sing*: Irradiation of Explosives with High Speed Particles and the Influence of Crystal Size on Explosion. Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 227, 22 (1954).
2. *Chattaway, F. D., and R. R. Baxter*: The Action of Nitrogen Iodide on Methyl Ketones. J. chem. Soc. (London) 103, 1986 (1913).
3. *Collier, F. N., H. H. Sisler, J. G. Calvert, and F. R. Hurley*: A Study of the Kinetics of the Chloramine-Ammonia and Chloramine-Hydrazine Reactions in Liquid Ammonia. J. Amer. chem. Soc. 81, 6177 (1959).
4. *Cremer, H. W., and D. R. Duncan*: Nitrogen Tri-iodide. J. chem. Soc. (London) 1930, 2750.
5. *Engelhardt, U., J. Fischer u. J. Jander*: Ein Laborgerät zur genauen Regelung von Temperaturen zwischen  $-190$  und  $+1600^\circ\text{C}$ . Chemie-Ingenieur-Technik 37, 528 (1965).
6. – u. *J. Jander*: Eine Infrarotküvette für Substanzen, die nur bei tiefer Temperatur beständig sind. Spectrochim. Acta 21, 1061 (1965).
7. – – Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen V. Das Infrarotspektrum von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak. Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

8. *Fellman, J. H., S. H. Wilen, and C. A. Van der Werf*: Some New Reactions of Nitrogen Iodide with Organic Compounds. *J. org. Chem.* **21**, 713 (1956).
9. *Fischer, J., u. J. Jander*: Untersuchungen an Stickstoff-Chlor-Verbindungen III. Chloramin und die Raschig-Synthese des Hydrazins – Eine kritische Zusammenfassung im Hinblick auf die intermediäre Bildung von Stickstoffmonohydrid. *Z. anorg. allg. Chem.* **313**, 14 (1961).
10. *Garner, W. E., and W. E. Latschem*: The Decomposition of Nitrogen Iodide. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 567 (1936).
11. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, System Nr. 8, Band Jod, Verlag Chemie, Berlin 1933, S. 140, 593–599, 651, 654.
- 11a. *Jander, J., u. L. Bayersdorfer*, unveröffentlicht.
12. – *U. Engelhardt u. G. Weber*: Neue Stickstoff-Jod-Verbindungen. *Angew. Chem.* **74**, 75 (1962).
13. – – Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Halogen-Verbindungen, Vortrag GDCh-Ortsverband Braunschweig am 19. 2. 1964, *Angew. Chem.* **76**, 386 (1964). Man vergleiche auch: *Proceedings of the 8th Internat. Confer. on Coordination Chem., Vienna 1964*, Springer Verlag, Wien-New York 1964.
14. – – Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen III. Über Jod-Ammoniak-Addukte und die Reaktion zwischen Jod und Ammoniak. *Z. anorg. allg. Chem.* **339**, 225 (1965).
15. – – Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen IV. Präparative und infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Existenz von Mono- und Dijodamin. *Z. anorg. allg. Chem.* **341**, 146 (1965).
16. – u. *E. Kurzbach*: Über Brom-Stickstoff-Verbindungen in flüssigem Ammoniak. *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 117 (1958).
17. – – Hydrazin aus Bromamin. *Angew. Chem.* **72**, 919 (1960).
18. – u. *E. Schmid*: Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen I. Das Verhalten von Jodstickstoff gegenüber Metallamiden in flüssigem Ammoniak. *Z. anorg. allg. Chem.* **292**, 178 (1957).
19. – – Das System Jodstickstoff-Ammoniak. *Angew. Chem.* **71**, 31 (1959).
20. – – Untersuchungen an Stickstoff-Jod-Verbindungen II. Untersuchungen im System Stickstofftrijodid-Ammoniak. *Z. anorg. allg. Chem.* **304**, 307 (1960).
21. *Lumbroso, H.*: Nouvelles recherches sur les moments de liaison Azote-Halogène. *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 373.
22. – Sur la valeur du moment des liaisons Azote-Halogène. *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2519.
23. *McAlpine, R. K.*: The Reaction between Diluted Solutions of Iodine and Ammonia in Water. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 725 (1952).
24. *Meerkämper, B.*: Zum Verhalten des Jodstickstoffs beim Belichten mit Strahlung verschiedener Intensität. *Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **58**, 387 (1954).
25. *Moore, G. E., and R. M. Badger*: The Infrared Spectra and Structure of the Chloramines and Nitrogen Trichloride. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6076 (1952).
26. *Omiotanski, G. M., A. D. Kelmers, R. W. Shellman, and H. H. Sisler*: Reactions of Chloramine with Anhydrous Primary and Secondary Amines. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3875 (1956).
27. *Pauling, L.*: *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca New York 1960, S. 93.

Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Jod-Verbindungen

28. *Person, W. B.*: Thermodynamic Properties of Donor-Acceptor Complexes. J. Amer. chem. Soc. *84*, 536 (1962).
29. *Petrov, A. A.*: Haloalcoxylation of Unsaturated Compounds II. The Reaction of Nitrogen Tri-iodide with Acids and Alcohols in the Presence of Olefins. J. gen. Chem. (UdSSR) *4*, 1458 (1934).
30. *Raschig, F.*: Über die Verbindung des Jods mit Ammoniak. Liebigs Ann. Chem. *241*, 253 (1887).
31. *Reding, F. P.*, and *D. F. Horning*: Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals (V). Ammonia and Deutero-Ammonia. J. chem. Physics *19*, 594, 601 (1951).
32. *Roederer, E.*: Studien über Jodstickstoff. Z. anorg. allg. Chem. *226*, 145 (1936).
33. *Schomaker, V.*, and *Chia-Si Lu*: An Electron-Diffraction Investigation of Nitrogen Trifluoride. J. Amer. chem. Soc. *72*, 1182 (1950).
34. *Silberrad, O.*: The Constitution of Nitrogen Iodide. J. chem. Soc. (London) *87*, 55 (1905).
35. – Metallic Derivatives of Nitrogen Iodide and their Bearing on its Constitution. J. chem. Soc. (London) *87*, 58 (1905).
36. *Smith, H.*: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Bd. I, 2 der Reihe: Chemie in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Herausgeber G. Jander, H. Spandau, C. C. Addison. Fr. Vieweg Verlag Braunschweig 1963, S. 148 ff.
37. *Staats, P. A.*, and *H. W. Morgan*: Infrared Spectra of Solid Ammonia. J. chem. Physics *31*, 553 (1959).
38. *Varshni, Y. P.*, and *K. Majumdar*: Spectroscopic Constants of Molecules IV. Indian J. Physics, Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. *29*, 38 (1955).
39. – – Spectroscopic Constants of Molecules V. Similarities in Constants of Different Groups. Indian J. Physics, Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. *30/40*, 285 (1956).
40. *Watt, G. W.*, and *D. R. Foerster*: Reactions of Iodine in Liquid Ammonia. J. inorg. nucl. Chem. *13*, 313 (1960).
41. *Weber, G.*: Die Umsetzung von Stickstofftrijodid mit einigen basischen Stickstoffverbindungen. Diplomarbeit Freiburg/Brsg. (1960).
42. *Wiberg, N.*, *F. Raschig* u. *K. H. Schmid*: Zur Chemie der Bis(trimethylsilyl)-halogenamine. Vortrag auf d. Südwestdeutschen Chemiedozententag. Mainz 1965.
43. *Willgerodt, C.*: Jodierung phenolartiger Körper mit den Jodstickstoffen. J. prakt. Chem. (II) *37*, 446 (1888).
44. *Yada, H.*, *J. Tanaka*, and *S. Nagakura*: Charge-Transfer Complexes between Iodine and Various Aliphatic Amines. Bull. chem. Soc. Japan *33*, 1660 (1960).
45. – – – The Infrared Spectrum of the Charge-Transfer Complex between Trimethylamine and Iodine. J. Mol. Spectry *9*, 10966 (1962).

(Eingegangen am 18. Juli 1965)

## Kristallchemische und mikromorphologische Untersuchungen schwerlöslicher Calciumphosphate

Privatdozent Dr. Heinrich Newesely

Technische Universität Berlin und Forschungsgruppe für Mikromorphologie im Fritz-Haber-Institut, Berlin – Dahlem

### Inhaltsübersicht

Einleitung und Zielsetzung . . . . .	688
Literaturübersicht . . . . .	690
Die gefällten Calciumphosphate . . . . .	693
Hydroxylapatit . . . . .	699
Oktacalciumphosphat . . . . .	715
$\beta$ -Tricalciumphosphat . . . . .	729
Carbonat-Apatit . . . . .	737
Zusammenfassung . . . . .	742
Literatur . . . . .	743

### Einleitung und Zielsetzung

Kristallstruktur, morphologische und kristallchemische Zusammenhänge, Bildungsbedingungen finden bei der physikalischen und chemischen Kennzeichnung der schwerlöslichen Calciumphosphate gleichermaßen Beachtung, sowohl in den chemischen und mineralogischen als auch in den medizinischen Forschungsrichtungen. Die weite Verbreitung der Calciumphosphate unter den mineralischen Grundstoffen, besonders ferner deren biologische Funktion – als Hauptbestand der Hartgewebe von Wirbeltieren – bieten den substantiellen Hintergrund für das wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen.

Die Mineralien von Calciumphosphaten (Apatitreihe, Whitlockit) kommen recht häufig vor, sowohl auf Lagerstätten als auch als weit verbreiteter Gemengteil von Gesteinen. Kristallisierte Ausbildungsformen wurden im allgemeinen unter pegmatitischen oder hydrothermalen Bedingungen gebildet. Auf sedimentären Lagern liegen meist schlecht kristallisierte Varietäten vor.

Hiermit stimmt überein, daß bei kristallchemischen Synthese-Experimenten bei wässriger Fällung *in vitro* stets amorphe Produkte entstehen, und daß zur Erzielung wohlkristallisierter Präparate schärfer gefaßte

Reaktionsbedingungen angewendet werden müssen. Insbesondere die Apatitreihe weist eine Vielfalt von diadochen Substitutionsmöglichkeiten auf, die sowohl durch Mineralvorkommen als auch durch synthetisch faßbare Kompositionen belegt sind. Die Unübersichtlichkeit der morphologischen und kristallchemischen Eigenschaften wird durch den Namen selbst (gr. *απατάο* = ich täusche) kommentiert.

Die ersten Versuche der exakten Beschreibung gingen von Beobachtungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, also von Summenformeln, aus. Diese sind infolge der uneinheitlichen, inhomogenen Zusammensetzung der untersuchten Objekte aber stets anfechtbar gewesen. Das gleiche gilt für die aus den komplexchemischen Vorstellungen *A. Werners* entstandene Konzeption von Hexosalzen für Apatit.

Erst die seit 1930 von *St. Naray-Szabo* (80) und *M. Mehmel* (76) u. a. durchgeführten Kristallstrukturbestimmungen ermöglichten einen exakten Einblick in den Gitteraufbau. Hierbei wurde die Existenz singulärer Tetraederkonfigurationen für die Phosphatgruppen festgestellt, d. h. eine Anordnung, bei der jeweils ein Phosphoratom sich in der Mitte des Tetraeders befindet, dessen Eckpunkte die Sauerstoffatome darstellen. Diese Phosphattetraeder treten mit Calciumionen usw. zu einem Ionengitter zusammen.

In der Analogie zu den Insel- oder Neso-Silicaten liegen der Struktur der Erdalkaliphosphatminerale einfache Phosphattetraeder, keine Verkettungen oder Vernetzungen zugrunde.

Das Hauptproblem der Kristallchemie der schwerlöslichen Calciumphosphate liegt also nicht so sehr in Fragen ihrer Systematik, sondern infolge des uneinheitlichen Aufbaues selbst der Einzelkristalle (Zonarwachstum) eher in der Darstellung von reinen Einkristallen, in den Vorstellungen über die Natur der schlecht kristallisierten Phasen sowie in Voraussagen über die Stabilitätsbedingungen hinsichtlich Hydrolyse und ähnlicher Umwandlungsprozesse.

Die zahlreichen Varietäten apatitähnlicher Mineralien konnten, unter Berücksichtigung der Abmessungen der Elementarzellen, in einem vergleichsweise einfachen System substituierter Apatitformen zusammengefaßt werden: vgl. *H. Strunz* (105) (Mineralogische Tabellen, 1. Auflage 1941, 3. Auflage 1957). Auch *C. Frondel* (1943) hatte darauf hingewiesen, daß der größte Teil der etwa 17 Mineralnamen, die in der Literatur zur Beschreibung der Calciumphosphatvorkommen in den Phosphoritlagerstätten herangezogen werden, eigentlich nur Apatitminerale, sowie Whitlockit und Hydrogenphosphat bezeichnet (29). Die Bedeutung dieser Feststellungen wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Fällungsversuche und durch mikromorphologische und kolloidchemische Untersuchungen an mineralisierten Calciumphosphaten bestätigt

und ergänzt. Insbesondere aber wurden die Bedingungen erkannt, die zur Bildung gut kristallisierter Formen notwendig sind. Nachdem reine Einkristalle zugänglich geworden waren, ergaben sich die weiteren Möglichkeiten zu kristallchemischen Untersuchungen und Aussagen über die schwerlöslichen Calciumphosphate.

Es hat sich – damit soll jedoch keine weitere Abgrenzung in der Systematik festgesetzt werden – als zweckmäßig erwiesen, in der Vielfalt der Calciumphosphate durch eine Differenzierung hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen den lösenden Angriff des Wassers die schwerlöslichen Glieder besonders hervorzuheben, da diese den Hauptteil der mineralogischen Vorkommen darstellen.

Zu dieser Gruppe zählt man üblicherweise alle apatitähnlichen Mineralien Hydroxylapatit  $\text{Ca}_5[(\text{OH})](\text{PO}_4)_3$ , sowie Whitlockit (Tricalciumphosphat)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und Oktacalciumphosphat  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die Calciumhydrogenphosphate Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Monetit  $\text{CaHPO}_4$  – die sekundären Calciumphosphate – dagegen sind stärker löslich (Apatit 3 ppm, Brushit 200 ppm).

Mit dem Begriff „schwerlöslich“ ist in diesem Zusammenhang vorweggenommen, daß vor allem die Eigenschaften der Calciumphosphate im wässrigen System untersucht werden sollen.

## Literaturübersicht

Schon während des Mittelalters, insbesondere bei der Wende zur Neuzeit, waren Calciumphosphate in der alchemistischen Praxis bekannt und wurden auch technisch bei der Herstellung des sogenannten „Beinglases“, eines matt durchscheinenden Glasflusses, verwendet. Der Name Beinglas weist auf die Gewinnung dieses Calciumphosphates aus der Asche geglühter Knochen hin (Knochenerde, animalische Erde).

Der Phosphatgehalt in Mineralfunden der Bergleute wurde erst wesentlich später erkannt. *Werner* benannte erstmals 1789 ein „beryllähnliches Phosphatmineral“ mit Apatit (121). Die mineralogische Bestimmung wurde von *Abbé Hauy* vorgenommen, die erste quantitative Analyse stammt von *G. Rose* (Berlin 1827); das ausführliche Flächeninventar ist in *Goldschmidts* Atlas der Kristallformen aufgeführt. Weitere Fundorte und Formenbestimmungen wurden dann u. a. von *Mitchell* (1943, amerikanische Fundorte) und *Burri et al.* (1935, alpine Formen) beschrieben (78, 15).

Da sich einige Calciumphosphatminerale – insbesondere Phosphoritlager – zu Düngemitteln industriell verarbeiten lassen, waren auch

die chemischen und kristallchemischen Eigenschaften oft untersucht worden.

*Warington* hatte schon 1866 erkannt, daß es sich bei den Analysen der schwerlöslichen Calciumphosphate selten um das Gewichtsverhältnis des neutralen Tricalciumphosphates  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  handelte, sondern um das eines basischen Salzes,  $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$ ; zu dieser Zusammensetzung führt im wässrigen Milieu die fortschreitende Hydrolyse der Calciumphosphate (118, 5).

Auch Schmelzsynthesen zur Darstellung von Calciumapatiten und substituierten Apatiten sind lange bekannt (*Nacken* 1912); frühere Arbeiten s. auch *Ann. Chemie Pharm.* 1852, 1854 (*Manroß, Forchhammer*) sowie *Comptes rendus* nach 1854 (*Sainte-Claire-Deville, Ditte* u. a.). *Eitel* (1923) gelang im Schmelzautoklaven die Herstellung von Carbonat-Apatiten (79, 26).

Nach der chemisch-analytischen und kristalloptischen Beschreibung dieser Mineralien wurden klare kristallchemische Aussagen über ihren Strukturaufbau angestrebt. Er konnte nach der Laueschen Entdeckung der Röntgenstrahlinterferenzen mit dieser Methode bald geklärt werden: die Bestimmung des Kristallgitters von Apatit erfolgte nahezu gleichzeitig durch *Naray-Szabo* (1930) und *Mehmel* (1930) (80, 76). Die ersten Röntgenaufnahmen von Calciumphosphaten waren als Laue- und Drehkristallaufnahmen eines Apatiteinkristalls (*Hentschel* 1923), und als Pulverdiagramme der Apatitkristalle in biologischem Material durchgeführt worden (*Groß* 1926, *de Jong* 1926) (47, 34, 51).

Die röntgenographischen Ergebnisse waren die Grundlage einer Reihe von Untersuchungen über die im Calciumphosphatsystem auftretenden stabilen Phasen: *Bredig* (1932), *Körber* (1932) u. a. konnten das Zustandsdiagramm dieses Systems im Temperaturbereich bis 2000°C festlegen und die auftretenden Phasen abgrenzen (11, 62).

Auch die Vorgänge im wässrigen System wurden geprüft, und durch Strukturuntersuchungen der Fällungsprodukte die Hydroxylapatitstruktur als die unter hydrolysierenden Bedingungen beständigste Phase erkannt; *Trömel* (1932), *Schleede* (1932), *Eisenberger* (1940) (115, 101, 25).

Nach der ersten Klärung dieser grundlegenden Fragen über das Strukturmodell und über die Bildungsbedingungen wandte sich das Interesse zunächst den Realstrukturen zu. Die Existenz von apatitartigen Calciumphosphaten in Zähnen und Knochen konnte genauer geprüft werden, insbesondere auch das Vorhandensein von Nebenbestandteilen (*Klement* 1932 u. f., *Marek* 1934, *Thewlis* 1939) (56, 68, 108). Ebenso wurde die Frage nach dem Aufbau der Mineralvorkommen von substituierten Apatiten neu aufgeworfen (*McConnell* 1937 u. f., *Machatschki* 1939, *Belov* 1939) (35, 66, 7) und die Isotypie- und Isomorphiebeziehun-

gen des Phosphatapatites mit Silicaten, Sulfaten usw. sowie die Diadochie der Kationen erkannt (*Strunz* 1939 u.f., *Machatschki* 1939, *Dihn* 1942, *Wondratschek* 1956) (104, 66, 23, 122). Die Entdeckung des Minerals Whitlockit (*Fronde*l 1941) machten den strukturinduzierenden Einfluß von Begleitkationen wahrscheinlich (*Trautz* 1954), der dann für Magnesium-, Eisen- und Manganionen experimentell gesichert wurde (*Hayek* und *Newesely* 1958) (28, 110, 41).

Eine große Zahl bedeutender Arbeiten weist auf ein starkes Interesse der physiologisch-chemischen Forschung, der Molekularbiologie und der Biokristallographie an Struktur und Aufbau der schwerlöslichen Calciumphosphate hin (*Marek* 1934 u.f., *Klement* 1936 u.f., *Thewlis* 1939, *Brandenberger* 1945, *Ericsson* 1949, *Perdok* 1952 u.f., *Neumann* 1953 u.f., *Carlström* 1955, *Helmcke* 1955, *Glimcher* 1959, u.v.a.) (68, 57, 109, 10, 28, 93, 81, 17, 45, 31).

Diese Untersuchungen wurden durch die Entwicklung des Elektronenmikroskops sehr begünstigt. Aus den Ergebnissen kann ein klares Bild über den strukturellen Aufbau und die Anordnung der kristallinen Bestandteile, d.h. über die Mikromorphologie von Zahn und Knochen gewonnen werden. Auch funktionelle Zusammenhänge hinsichtlich der Epitaxie von Proteinunterlagen für die eingelagerten Apatitkristalle (*Perdok* 1955, *Newesely* 1961) und hinsichtlich des Umbaus der Kristallite im physiologischen Milieu werden erörtert (94, 86). Die Kinetik des Ionenaustausches konnte besonders für den Hydroxyl-Fluorid-Austausch durch die Anwendung einer Isotopenmethode (61) gesichert und bestimmt werden (*Knapppost* 1957).

Elektronenmikroskopische Beobachtungen wurden auch in rein mineralogischen Fragestellungen durchgeführt. Von großem Interesse ist hierbei die Entdeckung eines schwerlöslichen Calciumphosphats mit dünnblättrigem Habitus, das zuerst als Hydroxylapatit beschrieben wurde (*Watson* 1953), bald aber als Oktacalciumphosphat  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erkannt, wenn auch nicht rein dargestellt, bzw. eine Reindarstellung gänzlich bezweifelt wurde (*Kurmys* 1953) (120, 64). Die Bildungsbedingungen dieser Kristalle wurden später aber exakt bestimmt (*Brown* 1958, *Hayek* et al. 1960, *Newesely* 1960) (13, 43, 85). In diesem Zusammenhang wurden auch umfangreiche unveröffentlichte Untersuchungen über die Orthophosphate aus früherer Zeit zugänglich gemacht (*Bjerrum* 1958) (9).

Durch biologische Fragestellungen wurde weiter das Interesse der Mineralogen an substituierten Apatiten, insbesondere hinsichtlich des Carbonat-Apatits, angeregt. Carbonat-Apatite wurden in der Literatur zwar schon seit langem beschrieben (*Brögger* 1888 (12)), doch war es lange Zeit unentschieden, ob der Carbonatgehalt hierbei als strukturell gehaltener Bestandteil des Apatitgitters oder als selbständige Separat-

phase existierte. Aus den nun vorliegenden Ergebnissen darf man schließen, daß das „Carbonat-Apatit-Problem“ im Sinne der erstgenannten Ansicht durch einen gewissen Carbonatanteil im Apatitgitter (69, 66, 30, 110, 88) mitbestimmt wird (McConnell 1938 u.f., Machatschki 1939, Geiger 1950, Trautz 1960, Newesely 1962).

Eine sehr umfangreiche Literatur liegt hinsichtlich Fluorapatit vor. Der Großteil der Arbeiten befaßt sich jedoch mit einer phänomenologisch-statistischen Problemstellung, die im Zusammenhang dieser Übersicht unberücksichtigt bleiben kann (ausführliche Literaturangaben hierzu s. bei Newesely 1961) (86). Spezielle kristallographische und chemische Ergebnisse und Hinweise liegen in den Arbeiten von Beavers (1946), Perdok (1952), Hayek (1958), Carlström (1955) vor, sowie teilweise in manchen Hydroxylapatituntersuchungen, da Hydroxyl und Fluorid bei der Apatitstruktur unbegrenzt diadoch vertretbar sind (6, 93, 42, 17). Infolgedessen sind auch die vorhin genannten Strukturbestimmungen nur an Fluorapatit durchgeführt worden. Reiner Hydroxylapatit ist in kristallisierter Form, bzw. als Einkristall erst sehr spät zugänglich geworden. Mineralvorkommen enthalten meist zumindest geringe Mengen Fluorid; die Synthese reiner Kristalle ist infolge der physikalisch-chemischen Eigenschaften schwierig. So ist es zu verstehen, wenn McConnell (1960) die Frage aufwirft, ob überhaupt jemals reiner Hydroxylapatit untersucht worden war (72).

Calciumphosphatfällungen aus wässriger Lösung haben unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die Zusammensetzung und Struktur von Apatit (Hayek 1955), im allgemeinen entstehen hierbei schwierig klassifizierbare, mehr oder weniger apatitähnliche Produkte, auf deren Erforschung viel Mühe verwendet worden ist (Dallempagne 1949 u.f., Posner 1954, Hayek 1955 u.f., Newesely 1961) (21, 96, 36, 39, 87).

Tatsächlich ist aber die Herstellung von Einkristallen reinen Hydroxylapatits durchaus möglich (Hayek 1955, Perloff 1956; zusammenfassend s. Newesely 1959) (36, 95, 84). Dies ermöglichte Verfeinerungen in der Bestimmung der Hydroxylapatitstruktur (Posner 1958, Kay 1964) sowie die exakte Erfassung physikalisch-chemischer Vorgänge (Löslichkeit, Refraktion usw.) (97, 54).

## Die gefällten Calciumphosphate (parakristalline Formen)

Über den Begriff „amorph“

Mit „amorph“ wird üblicherweise der Aggregatzustand der nichtkristallisierten festen Materie bezeichnet. Insbesondere in der beschreibenden Mineralkunde unterschied man nach morphologischen Gesichtspunkten

(äußere Kennzeichen) zwischen Kristallen und „dichten“, „derben“, „amorphen“ Mineralien.

Heute müssen amorphe und kolloide Stoffe schärfer definiert werden, nachdem die morphologischen Erscheinungen durch feinere Beobachtungsmethoden auf den Ordnungszustand der Struktur zurückgeführt werden können. Auch Systeme ohne differenzierte Gestaltsentwicklung stellen hinsichtlich ihres inneren Aufbaues selten ein vollständiges Chaos der Bausteine dar, sondern enthalten zum Teil höher geordnete Bereiche (z. B. als statistisch gegeneinander desorientierte Inseln), eingebettet in einer mehr amorphen Grundmasse. Solche Bautypen wurden bei Gläsern, Fällungsprodukten, Hochpolymeren und Mineralien erkannt; sie werden als parakristalline Strukturen bezeichnet (*Hosemann* 1951) (50).

Somit kann der Anordnungszustand „amorpher“ Systeme von der idealen Gitterstruktur durch eine Fehlstellenverteilung abgeleitet werden (*Eckstein* 1961) (24). Die Abweichung der Bausteinlagen von der Elementarzelle des idealen Gitters (entsprechend Frenkel-Fehlstellen) wird dann durch den Parakristallinitätsgrad erfaßt, ausgedrückt durch die Halbwertsbreite der Dichteverteilung um die Bausteinlagen. Der Ordnungszustand des ganzen Systems wird durch einen Isotropiefaktor festgelegt.

Amorphe bzw. parakristalline Reaktionsprodukte entstehen stets dann, wenn die Aggregation freier, reaktionsfähiger Teilchen – aus der gasförmigen bzw. gelösten bzw. flüssigen Phase – nicht über ein reversibles Konsolidierungsgleichgewicht, sondern schockartig rasch erfolgt. Die Valenzen vermögen sich nicht nach dem Bautyp des stabilen Gitters zu ordnen – Kristallisationsvorgänge und Fällungskristallisationen verlaufen langsamer – sondern sie sättigen sich unmittelbar mit dem nächstliegenden Valenzangebot ab. Diese zufälligen Anordnungen mit gedehnten Bindungen, verzerrten Valenzwinkeln usw. sind thermodynamisch nicht stabil, es erfolgen Rekrystallisationsvorgänge, wenn die zum Einrücken in die Positionen des geordneten Gitters erforderliche Aktivierungsenergie erreicht wird. Angaben über den parakristallinen Charakter erfassen also die aktuelle Bauordnung einer Phase mit allen Fehlanordnungen, während der Begriff Struktur im engeren Sinn den abstrakten Strukturtypus als ideale Anordnung der Gitterpunkte versteht. Aussagen über den „amorphen“ Zustand des Kolloids beziehen sich auf die Prüfung von morphologisch unterscheidbaren Einzelobjekten einer dispersen Phase (91).

Calciumphosphate, die aus wässrigen Lösungen im mittleren  $p_H$ -Bereich rasch gefällt werden, treten als typische Kolloide auf. Grundsätzlich ist diese Art der Fällung von den Fällungskristallisationen in der metastabilen Zone (mäßig übersättigte Lösung) zu unterscheiden (108).

Als Folge der geringen Löslichkeit ist die Geschwindigkeit der Keimbildung so groß, daß die gesamte reagierende Stoffmenge durch die Bildung von Keimen und Clusters verbraucht wird. Im elektronenmikroskopischen Bild erweisen sich die einzelnen Teilchen als an den Phasengrenzen ohne definierte Kontur verlaufende, oft zerrissen aussehende Clusters, deren räumliche Abmessungen 50–500 Å betragen können. Nach der schwach sauren Seite des  $p_H$ -Bereiches können auch einzelne Oktacalciumphosphat-Kriställchen auftreten. Eine signifikante Abhängigkeit der Partikelgröße des Calciumphosphats vom Fällungs- $p_H$  wurde unter den vorliegenden Bedingungen nicht festgestellt. Bei der Zurichtung der wässrigen Dispersion zur elektronenmikroskopischen Untersuchung wird das Präparat vollständig eingetrocknet. Es kann daher von hier aus nicht entschieden werden, ob sich ein Trocknungseffekt auf die Größenverteilung, d.h. auf die Aggregation der Clusters, auswirkt. Problematisch sind die Aussagen über Abmessungen von Gebilden, die infolge Adsorption usw. keine scharfen Begrenzungsflächen haben, ohnehin.

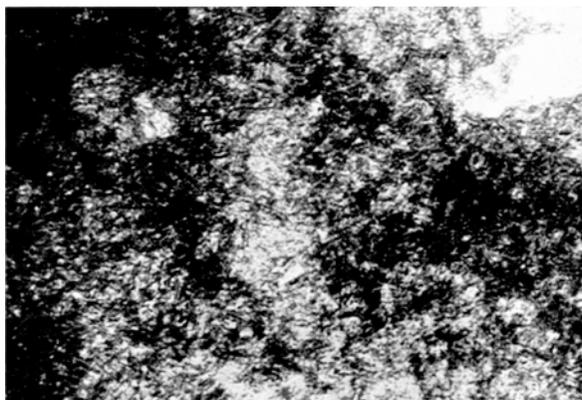


Abb. 1. Calciumphosphat, kolloidales Fällungsprodukt  
(elektronenoptisch 46 500:1)

Die *durchschnittliche Größenordnung* der kolloiden Partikel in der Lösung ist mittels Kleinwinkelbeugung an der verdünnten kolloidalen Lösung zu ermitteln. Hierbei wird an der in einer dünnen Zellulosefolie (z.B. Hostaphan, 10  $\mu\text{m}$ ) vakuumdicht eingeschlossenen Suspension in der Kratky-Kamera monochromatische Röntgenstrahlung nach der Seite abgelenkt; aus dem Intensitätsverlauf der Kleinwinkelstreuung wurde der Durchmesser der kolloiden Partikel mit etwa 50 Å bestimmt.

Dieser Wert stimmt mit dem unteren Bereich der elektronenmikroskopisch erfaßbaren Größenverteilung überein. Die Aggregation größerer Clusters scheint demnach eine lockere zu sein.



Abb. 2. Intensitätsverteilung der Elektropherogramme bei  $p_H$  5, 6, 7, 8, 10.

Gefällte kolloide Systeme werden weitgehend von Adsorptionsphänomenen beeinflußt. Auch die beobachteten Clusters von Calciumphosphaten sind erwartungsgemäß nicht elektrisch neutral, sondern tragen *elektrische Ladungen*.

Experimentelle Untersuchungen wurden papierelektrophoretisch mittels radioaktiv ( $^{45}\text{Ca}$ ) markierter Calciumphosphatpräparation durchgeführt. Hierbei erscheint bei höheren  $p_{\text{H}}$ -Werten ( $p_{\text{H}}$  7 bis 10) ein Maximum; im schwach sauren Gebiet ( $p_{\text{H}}$  5 bis 6) werden weitere Peaks aufgelöst.

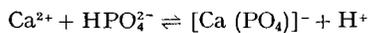
Folgende Hinweise auf die Ladungsverteilung der Clusters in diesem  $p_{\text{H}}$ -Bereich sind dadurch möglich:

Die Hauptmaxima sind vom Startpunkt gegen die Kathodenseite hin verschoben; d.h. die kolloiden Partikel bzw. Komplexe tragen hauptsächlich positive Überschußladung. Die Peaks werden mit steigendem  $p_{\text{H}}$ -Wert schärfer und legen jeweils kürzere Wanderungsstrecken vom Startpunkt zurück — die Zahl der Überschußladungen sinkt daher mit steigendem  $p_{\text{H}}$ -Wert, und die Ladung nimmt einheitlichere Werte an.

Im stärker alkalischen Gebiet ( $p_{\text{H}} = 10$ ) bleibt das Maximum am Startpunkt liegen; unter diesen Bedingungen ist also höchstens noch eine geringe Überschußladung vorhanden.

Im schwach sauren Bereich ( $p_{\text{H}}$  5 bis 6) treten auch Peaks an der Anodenseite auf. Diese entsprechen negativ geladenen Komplexen  $[\text{Ca}(\text{PO}_4)]^-$ ,  $[\text{Ca}(\text{PO}_4)(\text{OH})]^{2-}$  oder  $[\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2]^{2-}$ , wie sie auch für die Reaktionsschicht mit Wasser an der Oberfläche von Hydroxylapatitkristallen beschrieben werden (*Rootare* 1961) (100).

Der Anteil der negativ geladenen Komplexe an der Gesamtaktivität bei  $p_{\text{H}} = 6$  beträgt 0,5 % und liegt damit an der unteren Grenze der von *N. Bjerrum* (1958) angegebenen Konzentration von Komplexionen, wie er sie aus der Verschiebung der Wasserstoffionen-Aktivität in schwach sauren und neutralen wässrigen Lösungen, die Calcium- und Phosphationen enthalten, entsprechend etwa der Formulierung



berechnete (9).

Die Hinweise, daß jene löslichen Komplexe mit steigendem  $p_{\text{H}}$ -Wert fortschreitend zu größeren Assoziaten zusammentreten, werden durch Ergebnisse aus papierchromatographischen Untersuchungen und Dialyseexperimenten bestätigt.

Im schwach sauren Bereich wurde der  $R_{\text{F}}$ -Wert von reinen koagulierenden Calciumphosphatlösungen, denen als Indikator für die wandernden Komplexe  $^{32}\text{P}$  zugesetzt war, in Mischungen gleicher Teile Isopropylalkohol und Wasser, mit einigen Tropfen 0,001 m HCl angesäuert, mit

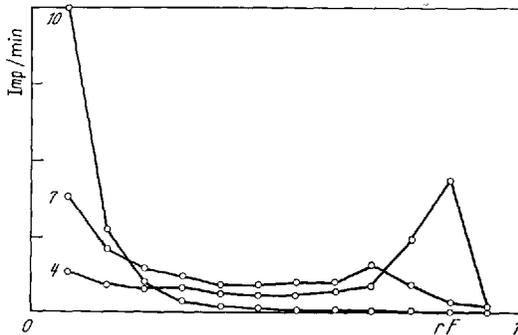


Abb. 3. Aktivitätsverteilung der Chromatogramme bei pH 4, 7, 10

$R_F = 0,92$  bestimmt (scharf umgrenzter Fleck). Er entspricht wohl dem Phosphat-Ion. Im schwächer sauren, neutralen und basischen Gebiet bleibt das Maximum immer weiter hinter der Laufmittelfront und ist ziemlich verschmiert ( $R_F$  etwa 0,55 bis 0,85). In Übereinstimmung mit den elektrophoretischen Resultaten beginnt hier die Aggregation der kolloiden Clusters.

Die gefällten Calciumphosphate sollten, zusammenfassend, nur durch solche Kriterien exakt beschrieben werden, die Merkmale der kolloiden Einzelpartikel wiedergeben (Größe, Zahl, Ladung); Methoden, die Summationen über die Einzelercheinungen und daher nur Durchschnittswerte liefern (quantitative Analyse, Bestimmung von Wassergehalt und Dichte usw.), sind erst als Ergänzung heranzuziehen.

Die Vorstellung einer lakunären Apatitstruktur (20) für sogenanntes  $\alpha$ -Tricalciumphosphat, d. h. die Substitution von Calciumionen des Apatitgitters durch Wasserstoffionen, trifft im kristallchemischen Sinn einer einheitlichen Struktur nicht zu. Wohl aber ist sie in dem Sinn zu rechtfertigen, daß in umfassenderen Bereichen der Clusters solche Substitutionsstellen vorhanden sind, in der Weise, daß der Aufbau der Clusters durch eine große Anzahl von Fehlstellen in Bereichen der Elementar-einheiten örtlich eher dem Oktacalciumphosphat als der Apatitzusammensetzung entspricht. Die Wasserstoffionen treten hierbei nicht als freie Protonen auf, sondern reagieren mit Hydroxyl- und Phosphationen zu Hydroxoniumionen bzw. Hydrogenphosphationen. Weiter begünstigen sie durch Bildung von Wasserstoffbrücken die Aggregation der Clusters. Auch die Wasserstoffbrücken sind nicht in einzelnen Elementarzellen lokalisierbar, sondern sie sind als durchschnittlicher Wasserstoffbrückenbindungsanteil zu verstehen. In engem Zusammenhang mit dieser „parakristallinen“ Struktur steht auch der Wassergehalt der Calciumphosphatfällungen, der nicht echtes Kristallwasser darstellt, sondern als Einlagerungswasser vorliegt.

## Hydroxylapatit $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$

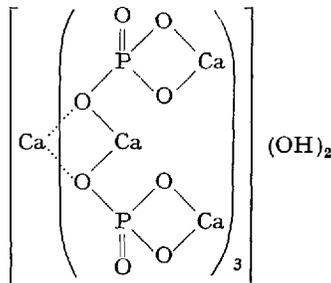
Kristalline *Apatit*-Präparate lassen sich durch verschiedene Verfahren herstellen. Ein mikrokristallines Produkt entsteht z.B. durch Fällung von stark alkalischen Calcium- und Phosphatlösungen und nachträgliche Alterung des Niederschlages (44). 1–2 mm lange Makrokristalle von Hydroxylapatit können in hydrothormaler Reaktion, insbesondere bei einem Temperaturgefälle im Autoklavenraum, dargestellt werden (42). Auch bei „acidimetrischer Fällung“ wird Hydroxylapatit als Reaktionsprodukt beschrieben (99). Die Darstellung von Apatitkristallen unter biologischen Bedingungen gelingt durch Ausscheidung im Gel (84).

Hydroxylapatit stellt im Calciumphosphat-System eine Idealstruktur dar, der sich die Zusammensetzung sowohl von natürlichen Mineralien als auch von synthetischen Produkten mehr oder weniger gut nähert. Insbesondere durch die schon bezeichneten Fällungsvorgänge und durch Substitutionsreaktionen können erhebliche Abweichungen von diesem Bautypus eintreten.

### Zusammensetzung und chemische Formulierung

Aus den Analysendaten folgt stets nur die *Summenformel* des Hydroxylapatits  $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{OH}$  bzw.  $10\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ ; sie bezeichnet ein Verhältnis  $\text{Ca}:\text{P} = 5:3$ .

Durch Analogieschlüsse war es wohl möglich, einzelne partielle *Koordinierungen*, wie  $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  oder auch  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  – als basisches Salz bzw. als Doppelsalz formuliert – zu vermuten, oder die Komplextheorie von *Werner* anzuwenden und einen Aufbau entsprechend



vorzusehen.

Der Wert dieser Formulierungen konnte aber nicht geprüft werden, ehe das Strukturmodell des Apatits erarbeitet worden war.

Heute ist sicher, daß die Einzelheiten der Doppelsalzformel sowie die Komplexformulierung für die Gesamtstruktur nicht gültig sind, während

H. Newesely

die einfachere Koordinierung  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , welche die Koordination der Phosphatgruppen und Hydroxylgruppen zum Ausdruck bringt, sich als formal zutreffend erwies.

#### Darstellung und Bildungsbedingungen in wässriger Lösung

Chemisch reine Hydroxylapatitpräparate entstehen bei der Fällung von Calcium-Ionen mit Phosphationen bei Berücksichtigung folgender *Reaktionsbedingungen* (Hayek et al. 1955, 1962) (40, 44):

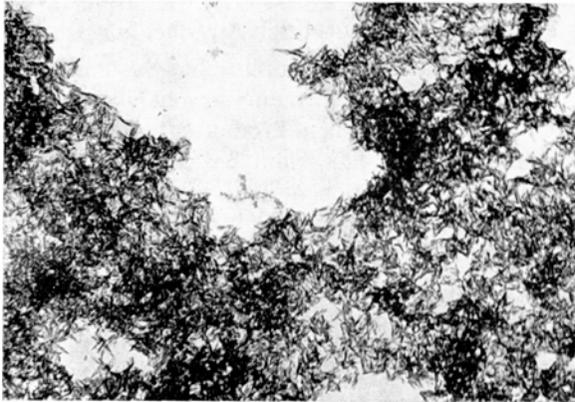
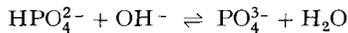


Abb. 4. Hydroxylapatit, Fällungsprodukt, gegläht  
(elektronenoptisch 16 500:1)

1.  $\text{pH}$ -Wert des Fällungsmediums = 12, d.h. die  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Konzentration muß gegenüber der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration vernachlässigbar klein sein, entsprechend dem Reaktionsgleichgewicht



Höhere Hydrogenphosphat-Konzentrationen würden im Reaktionsprodukt aufgenommen und veränderten dessen Zusammensetzung zu einem calciumärmeren Molverhältnis. Beide Reaktionslösungen müssen daher stark alkalisch sein.

2. Die Phosphatlösung ist zur Calciumlösung hinzuzutropfen – nicht in umgekehrter Reihenfolge. Durch diese Anordnung wird die Phosphatkonzentration im Fällungsmedium so niedrig gehalten, daß Adsorptionsreaktionen von Phosphat mit der Festkörperoberfläche des Fällungsprodukts nicht möglich sind.

3. Als alkalisches Fällungsmittel ist Ammoniak zu verwenden, als Calciumsalz das Nitrat. So können die entstehenden Nebenprodukte (Ammoniumsalze, Nitrat) leicht durch Glühen entfernt werden, da sie

nicht mit dem gebildeten Hydroxylapatit reagieren – Ammoniumchlorid z. B. setzte sich unter diesen Bedingungen zu Chlorapatit um (Darstellungsvorschrift s. Inorg. Synth. Bd. VII, S. 63).

Das nach dieser Methode dargestellte Hydroxylapatitpräparat liegt in Form weißer Brocken vor, die mit dem Elektronenmikroskop als aus prismenförmigen Stäbchen bestehend erkannt wurden (Länge 300–500 Å, Dicke 100–200 Å).

Die Darstellung der für Drehkristall- und Goniometeraufnahmen geeigneten *Einkristalle* von Hydroxylapatit erfolgte unter den hydrothermalen Bedingungen nach *Hayek*. Das nach der dort gegebenen Darstellungsvorschrift gewonnene reine Fällungsprodukt rekristallisiert hierbei im eingesetzten natronalkalischen Medium (2n NaOH) zu Makrokristallen von 2–3 mm Länge. Die Reaktion mit Natriumionen hat einen Natriumgehalt dieser Kristalle von 0,5% zur Folge. Der Glühverlust der Einkristalle beträgt nur 0,01% (durch Adsorptivwasser).



Abb. 5. Flächeninventar von Hydroxylapatitkristallen (lichtoptisch 240:1)

Auch bei längerem Glühen bei 1000°C bleibt die Struktur des Hydroxylapatits erhalten, es werden weder die Beugungsmaxima in der Lage, noch in ihrer Intensität und Schärfe verändert (Debye-Scherrer-Aufnahmen).

#### Morphologie und Symmetrieeigenschaften

Hydroxylapatit kristallisiert nach der hexagonal-dipyramidalen Kristallklasse 6/m. Die Kristalle haben prismenartigen Habitus und sind meist isometrisch oder nadelförmig ausgebildet. Blättchenförmige Kristalle entstehen, wenn Hydroxylapatit durch Hydrolyse von Calciumhydrogenphosphat gebildet wird. Neben restlichen Brushit- und Okta-

calciumphosphatkristallen erscheinen zunächst im elektronenmikroskopischen Bild Aggregate von sehr feinen nadelförmigen Apatitkristallen (Stofftransport von den leichter löslichen OCP-Blättchen zur sehr schwer löslichen HA-Phase, erkennbar an der zunehmenden Abrundung der Blättchen). Der Hauptteil des Oktacalciumphosphats geht dann durch Hydrolyse in situ zu einer blättchenförmigen Pseudomorphose mit Hydroxylapatitstruktur über.

Auch die unter hydrothermalen Bedingungen gebildeten Einkristalle von Hydroxylapatit zeigen stets prismatisch-nadelförmigen Habitus nach c. Sie sind nach den Endflächen  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$  gut spaltbar und brechen daher leicht in kürzere Prismenstücke auseinander. Das beobachtete Flächeninventar dieser Apatitkristalle umfaßt Prismenflächen (insbesondere  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 0\}$ , seltener  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ ) und Endflächen  $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ ; manchmal kommen auch Abdachungen durch die Dipyramidenflächen  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$  und  $\{1\ 1\ \bar{2}\ 1\}$  vor.

Der prismenförmige Habitus liegt auch bei den elektronenmikroskopisch untersuchten Fällungsprodukten von Hydroxylapatit sowie bei den Apatitkristallen des Zahnschmelzes vor.

Habitusänderungen durch Reaktion des Hydroxylapatits mit substituierenden Ionen konnten im Elektronenmikroskop beobachtet werden: so bewirken – wenn in das Gitter eingebaut – Carbonationen und Vanadationen ein zunehmendes Längenwachstum der Kristalle.

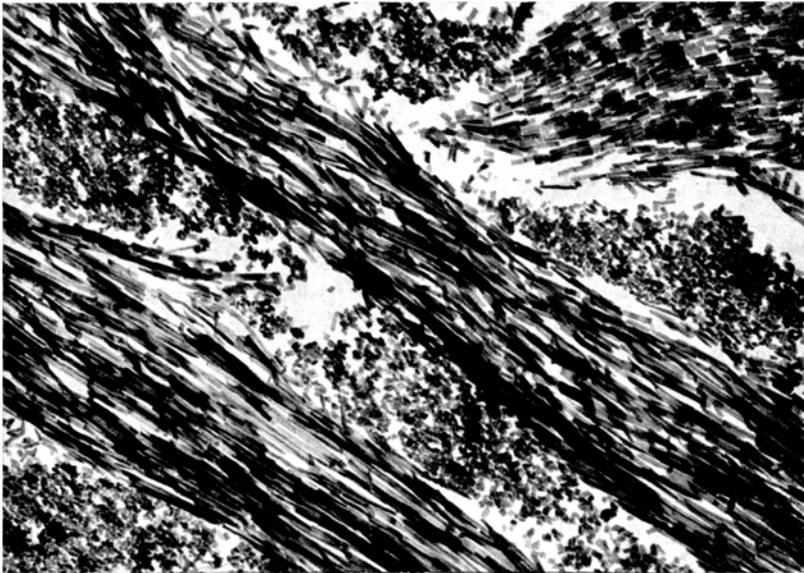


Abb. 6. Apatitkristallite des Zahnschmelzes (elektronenoptisch 35 000:1)

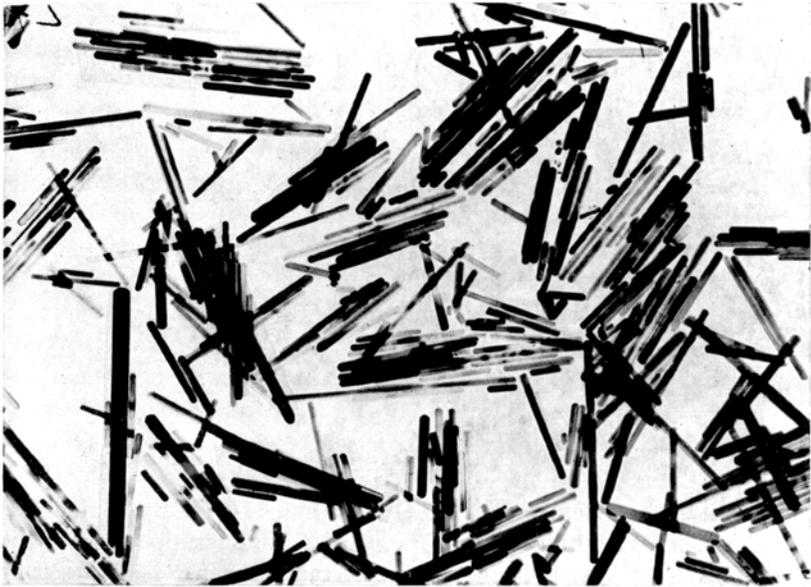


Abb. 7. Hydroxylapatit mit geringer Vanadatsubstitution  
(elektronenoptisch 8 600:1)

### Kristallstruktur

Der Bautypus des Apatitgitters war 1930 durch die grundlegenden Arbeiten von *Naray-Szabo* und von *Mehmel* bestimmt worden: Raumgruppe  $P 6_3/m$ ;  $a_0 = 9,37 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 6,89 \text{ \AA}$ .

Entsprechend dem spezifischen Gewicht von  $3,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  für Apatit ergibt eine Formeleinheit  $\text{Ca}_{10}[\text{F}_2](\text{PO}_4)_6$  den Inhalt der Elementarzelle.

Die Einheitszelle enthält 10 Calciumatome; davon 4 ( $\text{Ca}_{\text{I}}$ ) auf dreizähligen Lagen, 6 ( $\text{Ca}_{\text{II}}$ ) auf sechszähligen Schraubenachsen<sup>1</sup>. Diese Strukturuntersuchung war zwar an natürlichem Fluorapatit durchgeführt worden; durch die Isomorphiebeziehungen zwischen Fluorid- und Hydroxylion konnte immerhin stets vorausgesagt werden, daß das Hydroxylapatitgitter dem gleichen Bautypus angehören muß.

Strukturuntersuchungen an synthetischem Material bestätigen die uneingeschränkte Substitutionsbeziehung.

Für die durch Hydrothermalsynthese hergestellten Einkristalle von reinem Hydroxylapatit (nach *Hayek et al.* 1955, 1958) ergeben sich fol-

<sup>1</sup> Diese 6:4-Verteilung der Calcium-Atome widerlegt auf jeden Fall eine Formulierung des Hydroxylapatits als Doppelsalz bzw. die Komplexformulierung. Nur mit einer Verteilung der Calcium-Positionen entsprechend 9:1 würde diese Schreibweise übereinstimmen. Wie schon erklärt wurde, scheinen bei kolloiden Calciumphosphat-Fällungen jedoch Komplex-Interpretationen zuzutreffen.

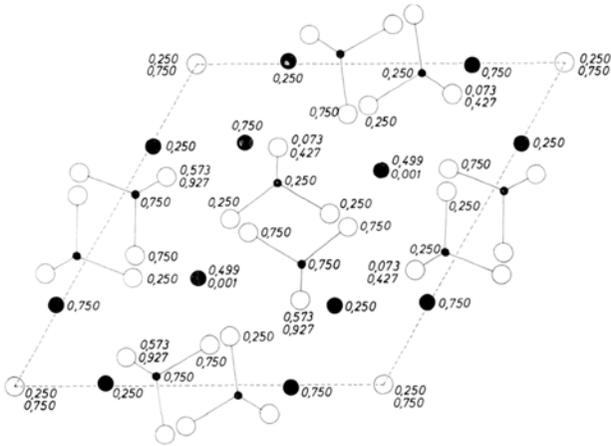


Abb. 8. Elementarzelle von Hydroxylapatit (schematisch)

gende Gitterabmessungen:  $a_0 = 9,41 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,87 \text{ \AA}$  (Pulveraufnahmen mit Ausgleichsverfahren nach *Straumanis*; Raumgruppe  $P6_3/m$  bestätigt durch Drehkristall- und Goniometeraufnahmen).

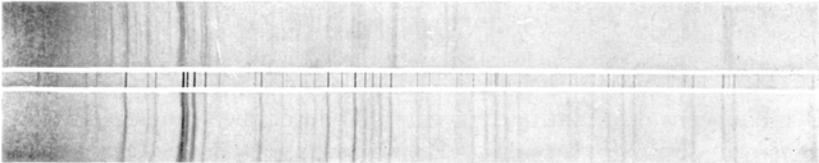


Abb. 9. Röntgen-Pulverdiagramm von gefälltem, kolloidalem Hydroxylapatit (unten) von kristallinem Hydroxylapatit (Mitte) und von kristallinem Oktacalciumphosphat (oben s. S. 717) Guinier-Aufnahme

Die Verfeinerungsanalyse der Apatitstruktur für Hydroxylapatit wurde kürzlich von *Posner et al.* (1958) bzw. *Kay et al.* (1964) durchgeführt. Durch Intensitätsmessungen der Weissenberg-Reflexe sowie Neutronenbeugung wurden folgende *Atomparameter* für Hydroxylapatit bestimmt (97, 54):

Tabelle 1. *Atomparameter von Hydroxylapatit*

Anzahl	Position	x	y	z
4	Ca <sub>I</sub>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0010
6	Ca <sub>II</sub>	0,2464	0,9938	$\frac{1}{4}$
6	P	0,3999	0,3698	$\frac{1}{4}$
6	O <sub>I</sub>	0,3272	0,4837	$\frac{1}{4}$
6	O <sub>II</sub>	0,5899	0,4666	$\frac{1}{4}$
12	O <sub>III</sub>	0,3457	0,2595	0,0736
2	O <sub>H</sub>	0	0	0,1930
2	H	0	0	0,0617

Die Projektion auf die Fläche  $\{0\ 0\ 1\}$  dieser Parameter ergibt die auf Abb. 8 dargestellte Atomanordnung von Hydroxylapatit. Es liegt somit im Apatitgitter eine dreidimensionale Koordination von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  und  $\text{O}^{2-}$  vor, wobei

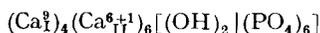
1. die Sauerstoffatome nahezu tetraedrisch um die Phosphatome zu in sich abgeschlossenen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen angeordnet sind: diese stehen jedoch nicht völlig unabhängig im Gitter, sondern bilden Schichten der Sauerstofflagen, weil die Inter- und die Intra-Abstände der Sauerstoff-Atome der Phosphat-Tetraeder annähernd gleich groß sind;

2. in diese von Phosphat-Tetraedern gebildeten Ebenen ist in  $1/4$  oder  $3/4$  von  $c$  ein Teil der Calciumatome  $\text{Ca}_{\text{II}}$  in der Weise eingebaut, daß jede Schicht der formalen Zusammensetzung  $[\text{CaPO}_4]_m$  entspricht (pro Elementareinheit  $[\text{CaPO}_4]_3$ );

3. die Hydroxylgruppen liegen zusätzlich in diesen Schichten jeweils am Eckpunkt einer Masche; das O der Hydroxylgruppen ist etwa  $0,3\ \text{\AA}$  oberhalb oder unterhalb der Schicht gelagert, die O—H-Richtung weist von der Schichtebene weg;

4. zwischen diesen Lagen aus  $\text{CaPO}_4$  und  $\text{OH}^-$  ist noch je ein weiteres Calcium  $\text{Ca}_{\text{I}}$  eingefügt, so daß innerhalb einer Elementareinheit die Ladung der Gitterbausteine ausgeglichen ist;

5. den Calcium-Ionen auf den dreizähligen Symmetrieebenen ( $\text{Ca}_{\text{I}}$ ) sind in erster Näherung 9 Sauerstoff-Positionen, den Calcium-Ionen auf den sechszähligen Schraubenachsen ( $\text{Ca}_{\text{II}}$ ) (6 + 1) Sauerstoff-Positionen koordiniert, bzw. 6 Sauerstoff- und 1 Fluorid<sup>2</sup>-Positionen, bzw. 6 Sauerstoff- und  $2/2$  Chlorid<sup>2</sup>-Positionen (Fluorapatit und Chlorapatit):



Die Verteilung der elektrostatischen Valenzen des Sauerstoffs nimmt demnach — für die Sauerstoffkoordination der Calciumatome — folgende Werte an:

$\text{Ca}_{\text{I}}$  (umgeben von je 3  $\text{O}_{\text{I}}$ ,  $\text{O}_{\text{II}}$ ,  $\text{O}_{\text{III}}$ , mit je  $1/4$  Elementarladung gebunden).

$\text{Ca}_{\text{II}}$  (umgeben von 2  $\text{O}_{\text{III}}$ , 2  $\text{O}_{\text{II}}$ , 1  $\text{O}_{\text{II}}$  und 1  $\text{O}_{\text{I}}$  mit je  $1/4$  Ladung gebunden, 1  $\text{O}_{\text{H}}$  mit  $1/3$  Elementarladung).

### Bindungscharakter

Im Gitter anorganischer Kristalle können Bindungen verschiedener Art, sowie Übergangstypen vorliegen. In erster Näherung kann daher die kristallchemische Strukturformel nicht die einzelnen Bindungen be-

<sup>2</sup> Die Fluoridpositionen entsprechen genau  $1/4$  und  $3/4$ , die Chloridpositionen 0 und  $1/2$  von  $c$ .

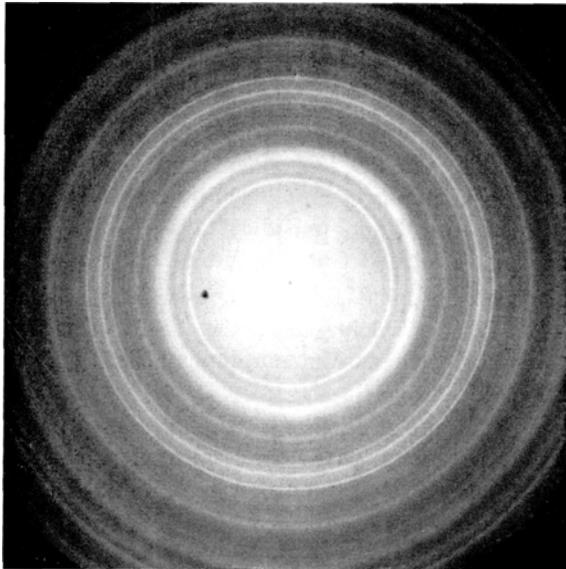


Abb. 10. Elektronenbeugungsdiagramm von Hydroxylapatit

zeichnen, wie es z.B. bei der Strukturformel organischer Moleküle mit homöopolarer Bindung möglich ist.

Aus der Strukturformel müssen jedoch Raumerfüllung, Koordination und sämtliche Proportionen ersichtlich sein.

Am ausführlichsten wird diese Forderung durch das räumliche Modell des Koordinationsgitters erreicht. Trotzdem bleiben auch derartige kristalchemische Formulierungen stets Modellvorstellungen.

Sowohl der rein ionische als auch der rein homöopolare Bindungstyp sind Grenzstrukturen; der ionische bzw. homöopolare Charakter der auftretenden Zwischentyp-Bindungen kann nach der Valenztheorie von *L. Pauling* durch die Elektronegativitätsdifferenzen von Ca, P, O (und F) abgeschätzt werden.

Die Stellung der in sich abgeschlossenen Phosphatgruppierung wird hierdurch bestätigt; im übrigen herrscht überwiegend der ionische Bindungscharakter und kennzeichnet die Apatitstruktur als Koordinationsgitter, gemeinsam aufgebaut von einfachen und komplexen Ionen.

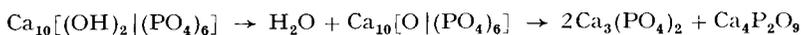
Trotz der regelmäßigen Anordnung der  $\text{PO}_4$ -Lagen im Apatitgitter liegt hierbei kein Schichtgitter im strengen Sinn vor: durch die Zwischenlagen der  $\text{Ca}_I$  sind auch senkrecht zu den  $\text{PO}_4$ -Lagen starke Bindungskräfte vorhanden.

### Hydratationszustand und thermische Zersetzung

Die Apatitstruktur enthält kein Wassermolekül. Einkristalle von Hydroxylapatit müssen daher indifferent gegen thermische Behandlung sein. Glühversuche an kristallinem Hydroxylapatit ergaben tatsächlich, daß ein Glühverlust von nur 0,01 % eintritt (42).

Der Hydratationszustand gefällter Calciumphosphate mit apatit-ähnlicher, aber nicht stöchiometrischer Zusammensetzung ist komplizierter. Der Wassergehalt ist durch Adsorptionerscheinungen und Gitterdefekte verursacht, die Wasserabspaltung aus kolloiden Calciumphosphaten ist daher meist mit Rekristallisationserscheinungen verbunden. Der Glühverlust solcher Präparate beträgt bis zu 8 % bei 900 °C, nähere Angaben wurden im Zusammenhang mit den kolloiden Erscheinungen gewonnen.

Bei höheren Glühtemperaturen (1200–1500 °C) beginnt die Zersetzung des Hydroxylapatits nach



(s. auch *Trömel et al.* 1961) (115).

Wenn auch das hierbei freiwerdende Wassermolekül zum Typ „Konstitutionswasser“ gehört, müssen folgende besondere Gesichtspunkte diskutiert werden:

Der Begriff Konstitutionswasser ist für den Wasseranteil in kristallisierten Verbindungen durch OH-Gruppen definiert, die z. B. in Schichtgittern in den durch die Struktur bestimmten Positionen in der Weise angeordnet sind, daß Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffen entstehen können (Beispiel: Brucit, Hydrargyllit). Der Abstand der OH-Zentren beträgt hierbei 3 Å, so daß sich die Hydroxylgruppen (bzw. Sauerstoffionen) nahezu berühren. Hierdurch sowie durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken befinden sich jeweils zwei Protonen und zwei Sauerstoffionen einander zugeordnet, so daß formal die Position des Wassermoleküls vorgebildet wird („Konstitutionswasser“). Die Wasserabspaltung aus dieser Anordnung erfolgt nicht so leicht wie bei Wassermolekülen, die als „Kristallwasser in koordinativer Bindung vorliegen, jedoch wird bei 600–700 °C auch dieser Wasseranteil vollständig freigesetzt.

In der Struktur des Hydroxylapatits liegen die Hydroxylgruppen sowohl räumlich weiter entfernt (3,5 Å), als auch durch seitliches Dazwischentreten von Phosphatgruppen voneinander getrennt und durch die Umgebung von Calciumionen abgeschirmt vor. Erst beim totalen Auseinanderbrechen der Apatitstruktur in anders strukturierte Reaktionsprodukte bei 1200–1500 °C können daher Hydroxylgruppen zu

Wasser reagieren, bzw. zu Radikalen, die beim Abkühlen zu Wassermolekülen rekombinieren.

Der hierbei freiwerdende Wasseranteil kann somit, wenn man diese Hochtemperaturvorgänge berücksichtigt, nur in einem weiteren Sinn als Konstitutionswasser bezeichnet werden.

### Optisches Verhalten

Reiner Hydroxylapatit ist farblos – durch Beimengungen sind die natürlichen Kristalle meist gelb oder grün, manchmal braun gefärbt. In dünnen Schichten erscheinen sie stets farblos.

Die Kristalle sind einachsig negativ. Die Erscheinungsindices für die Wellenlänge 5893 Å (NaI) sind  $n_{\omega} = 1,651$ ,  $n_{\varepsilon} = 1,644$ ; die Doppelbrechung ist also schwach,  $n_{\varepsilon} - n_{\omega} = -0,007$ .

Auslöschung bei gekreuzten Nicols parallel zum Prisma.

Die Brechungsindices substituierter Apatite stehen in direktem Zusammenhang mit den Atomrefraktionen der in das Gitter eingetretenen Ionenarten ( $F < OH < Cl$ ).

Tabelle 2. *Brechungsindices substituierter Apatite (3, 30)*

	$n_{\omega}$	$n_{\varepsilon}$	$n_{\varepsilon} - n_{\omega}$
$Ca_5F(PO_4)_3$	1,633	1,629	-0,004
$Ca_5OH(PO_4)_3$	1,651	1,644	-0,007
$Ca_5Cl(PO_4)_3$	1,667	1,664	-0,003
Carbonat-Apatit <sup>3</sup>	1,612	1,600	-0,012

### Ultrarot-Absorption

Reiner Hydroxylapatit enthält nach den Hinweisen über den Bindungscharakter zwei Atomgruppierungen, deren Bindungen durch Wärmestrahlen zu diskreten Schwingungen angeregt werden können: die Phosphatgruppe und die Hydroxylgruppe.

Die P–O-Bindung absorbiert die Ultrarotfrequenzen im Bereich von 1200–950  $cm^{-1}$  stark, jene unter 650  $cm^{-1}$  etwas schwächer. Die Ultrarotabsorption der Hydroxylgruppe liegt bei 3500  $cm^{-1}$ .

Die Aussagen der Strukturanalyse von Apatit werden damit hinsichtlich dieser Koordinierungen bestätigt (43).

Darüber hinausgehend ermöglicht die Analyse des Absorptionsspektrums bei Fällungsprodukten (nicht-stöchiometrische Calciumphosphate mit Apatitstruktur) quantitative Angaben über den Wassergehalt

<sup>3</sup> Dahllit von Grönland.



auf Unterschiede im Ordnungsgrad des Gitterverbandes des kristallisierten Produktes vor der Auflösung bzw. des Fällungsproduktes, auf die im Zusammenhang mit den „amorphen“ Calciumphosphaten verwiesen wurde.

Bei fortgesetzter Hydrolyse von Calciumphosphaten ist stets Hydroxylapatit das Endprodukt der Reaktion, da  $\text{Ca}_5[(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$  im verdünnten wässrigen System zwischen 0 und 100°C das einzige kongruent lösliche Calciumphosphat ist. Durch oftmaliges Auskochen gefällter, nicht-stöchiometrischer Calciumphosphatpräparate entsteht durch Rekrystallisationsvorgänge Hydroxylapatit in Kristallen bis zu 10  $\mu\text{m}$  Größe.

Durch den Hydrolysevorgang kann das reinst-mögliche Hydroxylapatitmaterial dargestellt werden.

Bei Hydrothermalreaktion in natronalkalischem Medium entstehen morphologisch besser ausgestaltete Kristalle, diese weisen jedoch einen etwas größeren Natriumgehalt auf (0,1–0,5 %).

#### Mischkristalle und Substitutionsreaktionen

Die Struktur des Hydroxylapatits stellt das Grundmotiv einer Strukturserie dar, die nach dem Apatitschema  $\text{A}_5[\text{X}(\text{RO}_4)_3]$  aufgebaut ist.

Als einfachst zusammengesetzter Apatit muß Hydroxylapatit der Strukturserie zugrundegelegt werden – insbesondere bei Kristallisation aus wässriger Lösung – da sich seine Komponenten auf das System  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  selbst beschränken.

Die Möglichkeiten und Grenzen für die Variation eines Strukturmotivs durch Substitutionsreaktionen können an dem Apatitschema besonders deutlich demonstriert werden: einerseits ist das Phosphatgitter als gewöhnliches Koordinationsgitter zusammengesetzt (und nicht durch z. B. verschiedene Vernetzungselemente bestimmt wie etwa in der Silicatgruppe), andererseits liegt aber bei der Apatitstruktur durch die Koordination der Kationen mit einfachen Anionen und mit Komplexionen die weite Variationsfähigkeit vor (s. 104–107, 119).

Die Substitutionsregeln betreffen zunächst Platzbedarf, Symmetriegen und Polarisationsverhalten sowie die Ladungsverteilung im Gitterverband des Hydroxylapatits.

Bei der Ersetzung von Gitterkomponenten durch einen Substituenten wird dieser im allgemeinen in der Ladungszahl mit dem ausgetauschten Ion übereinstimmen müssen. Bei gekoppelter Substitution (wenn sich also die Wertigkeitsunterschiede der substituierenden Kationen oder Anionen kompensieren bzw. bei gleichzeitigem Austausch an

Kationen- und Anionenplätzen) können – innerhalb der Toleranzen der Dimension – auch bei abweichender Ladungszahl sich die Ionen vertreten, solange bei dem wechselseitigen Ersatz das substituierte Gitter über die Gesamtzelle elektrisch neutral bleibt. Es werden z. B.  $2\text{Ca}^{2+}$  ersetzt durch  $\text{Na}^+$  und  $\text{Y}^{3+}$ ; bzw.  $2\text{PO}_4^{3-}$  durch  $\text{SiO}_4^{4-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Ionen können sich in Kristallgittern diadoch vertreten, wenn die Differenz der Ionenradien 15 % nicht überschreitet (z. B. unbeschränkte Mischungsreihen von Fluor- und Hydroxylapatit, oder Calcium- und Strontiumapatit).

Bei gekoppeltem Austausch von Calcium und Phosphat im Apatitgitter kann auch durch Ionen, deren Größe oberhalb dieser Begrenzung liegt, eine stabile Gitteranordnung erreicht werden. Der Radienquotient  $r_K/r_A$  bleibt hierbei in den angegebenen Grenzen konstant. Es ist dann zwar sowohl das Kationenteilgitter wie das Anionenteilgitter stark gedehnt; das Gesamtgitter erreicht dabei jedoch einen spannungsfreien Zustand.

Kleinere Ionen können auch bei gekoppelter Substitution nicht eingeführt werden: die geometrischen Beziehungen werden nach der Seite der kleineren Ionen durch den Platzbedarf des Sauerstoffs in den Phosphatgruppen begrenzt. Ein Apatit mit Magnesium ist daher nicht existenzfähig (Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+} = 0,99 \text{ \AA}$ ; von  $\text{Mg}^{2+} = 0,66$ ). Magnesium reagiert in dem Calciumphosphatsystem in anderer Weise: Induzierung der Whitlockitstruktur bei Fällungsvorgängen in Gegenwart von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen.

Die Sauerstoffe der Phosphat- und der Silicatgruppe sind tetraederförmig um das Zentralatom gebunden, in der Carbonatgruppe sind die Liganden in einer Ebene zu einem Dreieck angeordnet. Phosphate und Carbonate können sich daher nicht im strengen Sinn isomorph vertreten.

#### Apatitreihe und Pyromorphitreihe

Aus der Konstanz der Größenverhältnisse von Kationen und Anionen ergeben sich zwei Systeme mit Apatitstruktur von großer Gitterstabilität:

1. mit mittelgroßen Kationen (Ca) und kleinen Anionen im Tetraeder ( $\text{PO}_4$ )-Apatitreihe;
2. mit großen Kationen (Pb) und großen Anionen im Tetraeder ( $\text{VO}_4$ )-Pyromorphitreihe.

In reinen Phosphatapatiten vermag Blei nur in kleinen Anteilen für Calcium einzutreten, während z. B. Vanadinit  $\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{VO}_4)_3]$  nur geringe Calciumgehalte aufweist.

Somit ergeben sich folgende *Substitutionsmöglichkeiten* (Apatitreihe und Pyromorphitreihe):

*Einfache Mischungsreihen*Tabelle 3. *Einfache Substitution im Apatitgitter*

		$a_0$	$c_0$	$c_0/a_0$
$\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$	Calciumhydroxylapatit (synth.)	9,41	6,87	0,730
$\text{Sr}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$	Strontiumhydroxylapatit (synth.)	9,74	7,20	0,739
$(\text{Ca}, \text{Sr})_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$	Belovit	9,62	7,12	0,740
$\text{Cd}_5[\text{OH}](\text{PO}_4)_3$	Cadmiumhydroxylapatit (synth.)	9,01	6,61	0,734
$\text{Ca}_5[\text{F}](\text{PO}_4)_3$	Fluorapatit („Apatit“)	9,37	6,89	0,735
$\text{Sr}_5[\text{F}](\text{PO}_4)_3$	Strontiumfluorapatit (synth.)	9,72	7,29	0,750
$\text{Ca}_5[\text{Cl}](\text{PO}_4)_3$	Chlorapatit	9,54	6,86	0,719
$\text{Sr}_5[\text{Cl}](\text{PO}_4)_3$	Strontiumchlorapatit (synth.)	9,88	7,20	0,728
$\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4, \text{CO}_3)$	Dahllit	9,38	6,88	0,733
$\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH})](\text{PO}_4, \text{CO}_3)$	Francolith	9,36	6,90	0,737
$\text{Ca}_5[\text{OH}](\text{PO}_4, \text{VO}_4)_3$	Vanadatapatit (synth.)	9,65	7,00	0,725

Tabelle 4. *Einfache und gekoppelte Substitution im Apatitgitter*

		$a_0$	$c_0$	$c_0/a_0$
$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{Th})$ $[(\text{F}, \text{OH})](\text{SiO}_4, \text{GeO}_4, \text{PO}_4, \text{AlO}_4)$	Abukumalit			
$(\text{Na}, \text{Ce}_2, \text{Ca}_2)[\text{F}](\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2$	Britholit	9,63	7,03	0,730
$\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})](\text{SiO}_4, \text{PO}_4, \text{SO}_4)_3$	Ellestadit	9,55	6,92	0,725
$(\text{Ca}, \text{Na})_5[\text{OH}](\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3$	Dehrnit	9,33	6,88	0,737
$(\text{Ca}, \text{K})_5[\text{OH}](\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3$	Lewistonit	9,37	6,90	0,736
$(\text{Ca}, \text{Sr})_5[(\text{F}, \text{OH})](\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3$	Fermorit	9,62	7,01	0,729
$\text{Ca}_5[\text{F}](\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3$	Svabit	9,72	6,96	0,716
$(\text{Ca}, \text{Pb})_5[\text{Cl}](\text{AsO}_4)_3$	Hedyphan	9,99– 10,16	7,14– 7,36	
$(\text{Pb}, \text{Cu})_5[\text{Cl}](\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3$	Pyromorphit	9,97	7,33	0,735
$\text{Pb}_5[\text{Cl}](\text{AsO}_4)_3$	Mimetesit	10,38	7,54	0,726
$\text{Pb}_5[\text{Cl}](\text{VO}_4)_3$	Vanadinit	10,49	7,44	0,709
$\text{Pb}_5[\text{Cl}_1](\text{AsO}_4, \text{WO}_4)_3$	Achrematit			
$(\text{Pb}, \text{Ag})_5[\text{Cl}](\text{CrO}_4, \text{AsO}_4, \text{SiO}_4)_3$	Bellit			
$\text{Pb}_5[(\text{VO}_4)_2(\text{SiO}_4)]$	Bleivanadatsili- catapatit (synth.)			
$(\text{Pb}_4\text{Na})[(\text{AsO}_4)_3]$	Bleiarsenat- apatit (synth.)			
$\text{Pb}_{10}[\text{O}](\text{PO}_4)_6$ <sup>4</sup>	Bleioxyapatit (synth.)			

<sup>4</sup> Halbe Besetzung der Halogenlagen durch  $\text{O}^{2-}$ .

*Gekoppelte Substitution im Kationengitter:*

(heterovalente Diadochie)

(Na, Ca<sub>3</sub>, Y) [OH|(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] Ytterapatit

*Gekoppelte Substitution im Anionengitter:*

Ca<sub>5</sub>[OH|(PO<sub>4</sub>, SiO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] Wilkeit

*Gekoppelte Substitution im Kationen- und Anionengitter:*

Beispiele s. Tab. 4. (s. S. 712)

*Mischkristalle:*

z. B. Pb<sub>5</sub>[F|(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] + (Pb<sub>4</sub>Na)[(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]

Pb<sub>10</sub>[O|(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] + Pb<sub>10</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, (SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

**Apatite mit nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung**

Insbesondere bei der feinkristallinen Ausbildungsform sowie bei kolloiden Fällungsprodukten von Apatiten ist das Atomverhältnis der Kationen (Ca, Pb... ) und der Anionen (PO<sub>4</sub>...) oft kleiner als  $\frac{5}{3} = 1,67$ ; häufig liegt es zwischen 1,3 und 1,6. Folgende grundsätzliche Möglichkeiten bestehen, die Ca/P-Relation zu erniedrigen:

1. Abtrennung und Entfernung von Calcium-Ionen aus einzelnen Gitterplätzen;
2. Erhöhung des relativen Phosphatanteils (durch Adsorption von Phosphationen);
3. partielle Strukturänderung (als Mischkristall mit einem apatit-ähnlichen, calciumärmeren Bautypus, s. Oktacalciumphosphat).

Um die Erniedrigung des Ca/P-Verhältnisses von 1,67 auf 1,5 nach (2) durch adsorptiv an Kristalloberflächen gebundene Phosphatgruppen zu erreichen, ist eine freie Oberfläche des Apatits von 150–200 m<sup>2</sup>/g erforderlich, entsprechend einer durchschnittlichen Kantenlänge von 50–100 Å.

In Apatitbereichen dieser Größe befinden sich etwa 30 % der Phosphatgruppen an der Oberfläche.

Bei Untersuchungsobjekten von solch geringer Dimension sind nun der Gehalt der physikalisch-chemischen Theorie von der Adsorption an Oberflächen und jener der kristallchemischen Aussagen über die Art von Fehlstellen innerhalb der Struktur (z. B. Calciumlücken) bestimmt nicht mehr unterscheidbar. Hier kann ein- und derselbe Sachverhalt durch zwei Modellvorstellungen, die im Makrobereich streng differenzierte Begriffsinhalte haben, zugleich erfaßt werden. Je größer die Partikel sind, um so mehr muß die Adsorptionsauffassung zurücktreten; es

ist für den Calciummindergehalt entsprechender Apatitkristalle, wenn ihr Ca/P-Quotient den theoretischen Wert nicht erreicht, eine kristallchemische Interpretation nach (1) zu suchen.

Diese Substitutionen in der Struktur der Apatit-Clusters bestimmen einen – wenn auch nicht ausgeprägt geordneten – Gitterraum. Es ist hierbei vor allem die Frage zu klären, ob die freistehenden Positionen im Gitterraum lokalisiert werden können.

Die Zusammensetzung gefällter Calcium- und Bleiphosphate entspricht häufig einem Ca/P-Verhältnis von etwa 1,5; d.h. auf die Apatitstruktur bezogen: den 6 Phosphatgruppen stehen 9 Kationen gegenüber – 1 Kationenposition bleibt leer. Für die Lückenposition sind drei Möglichkeiten der Verteilung auf die Positionen der Elementarzelle zu diskutieren:

die statistisch zufällige Verteilung innerhalb der Gesamtzelle oder im Bereich der  $4Ca_I$  (auf dreizähligen Lagen)

oder im Bereich der  $6Ca_{II}$  (auf sechszähligen Schraubenachsen).

Diese Unterscheidungen können vorgesehen werden, da der Bindungscharakter der entsprechenden Symmetrielagen hinsichtlich ihrer Sauerstoffkoordination verschieden ist.

Aus Röntgenuntersuchungen an gefällttem Apatit geht zunächst hervor, daß regelmäßige Lückenpositionen in bestimmten Gitterlagen (Überstruktur) nicht vorliegen können: hierbei müßten zusätzliche Beugungsreflexe des Röntgendiagramms zu beobachten sein. Dies ist nicht der Fall.

Bei Calciumphosphaten konnte bisher aus Röntgen Daten zwischen den oben bezeichneten Möglichkeiten für Lückenpositionen nicht entschieden werden. Für Bleiphosphat – hier wird infolge des großen Massenunterschiedes der Kationen und Anionen die Röntgenbeugung stärker von den Kationen bestimmt – trifft nach den Angaben von *Posner* (1960) der Abgang von Blei-Ionen aus den Positionen  $Pb_I$  zu (98). Da die Bindungslagen für Calcium- und für Bleiapatit annähernd dieselben sind, sollte für gefällte nicht-stöchiometrische Calciumphosphate die gleiche statistische Lückenverteilung auf  $Ca_I$ -Positionen vorauszusetzen sein.

Es liegt hier ein Fall eines parakristallinen Gitteraufbaues vor, der die Bezeichnung solcher gefällter Produkte als „schwerlösliche Phosphate mit parakristalliner Apatitstruktur“ rechtfertigt. Das Gitter dieser Substanzen liegt als Apatitgitter vor, das in Teilbereichen einzelner Elementarzellen von der Idealstruktur abweicht. Über sämtliche Elementarzellen zur Kristallzusammensetzung summiert, kann sich ein nichtganzzahliger Wert Ca/P ergeben (77).

Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen ist das spezifische Gewicht der nicht-stöchiometrischen Phosphate geringer als der theoretische Wert für formelreinen Apatit (3,05–3,10 gegenüber 3,15 für Calciumapatit).

Die „Lückenpositionen“ im Kristallgitter müssen durch die Aufnahme von Wasserstoffionen valenzmäßig abgesättigt werden. Diese vertreten jedoch nicht materiell, sondern sie reagieren mit Phosphat- bzw. Hydroxylgruppen unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken:  $O_3PO-H \dots OPO_3$ ;  $O_3PO-H \dots OH$ . Diese Bindungen können durch ihre Ultrarot-Absorption erfaßt werden: tatsächlich existiert bei Calciumphosphaten mit  $Ca/P = 5Ca/3P = 1,67$  eine Absorptionsbande bei  $2400\text{ cm}^{-1}$  ( $O_3PO \dots H-OPO_3$ ) und eine weitere bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  ( $O-H \dots OH$ ).

Die *Kristallitgröße* von Apatit mit statistisch verteilten Brückenbindungen dieser Art bleibt infolge der damit verbundenen Bindungsverzerrungen und Gitterspannungen gering. Substituierende Fremdionen vermögen das Kristallgitter der nicht-stöchiometrischen Apatite zu stabilisieren und die Gitterspannungen zu beseitigen. Falls z.B.  $Na^+$ -Ionen zur teilweisen valenzmäßigen Absättigung eintreten können, dann vertreten sie die abgetrennten Calciumionen auch materiell (Radius  $Ca^{2+} = 0,99\text{ \AA}$ ;  $Na^+ = 0,97\text{ \AA}$ ), so daß die Verzerrung der Bindungen unbedeutend bleibt.

In diesem Zusammenhang muß weiter auf die entsprechende Reaktion von Bleiapatiten hingewiesen werden: es wird materielle Substitution von Blei durch Natrium und Ladungsausgleich durch Abtrennung der negativ-einwertigen Ionen aus Halogenpositionen als eine stabile Anordnung beschrieben ( $Pb_4Na$ )[ $(AsO_4)$ ] (*Wondratschek* 1963) (123).

## Oktacalciumphosphat $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$

Ein Calciumphosphat mit dem analytischen Komponenten-Verhältnis  $4Ca:3P$  wurde zwar schon von *Berzelius* (1845) beschrieben (8), die Existenz dieser Verbindung (Oktacalciumphosphat, OCP) mußte aber so lange umstritten bleiben, bis die kristallchemische Charakterisierung und die Bildungsbedingungen geklärt worden waren.

Die Reindarstellung von OCP ist durch partielle Hydrolyse von Calciumhydrogenphosphat-Kristallen  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  möglich, wenn durch sehr milde Reaktionsbedingungen der zum basischeren Hydroxylapatit führende Reaktionsschritt vermieden wird (*Hayek et al.* 1960) (43).

OCP-Einkristalle entstehen nur bei homogener Kristallisation, entweder aus sehr verdünnten Lösungen (detaillierte Angaben über Konzentration und Reaktionsbedingungen vgl. *Newesely* 1960) oder bei Diffusionsvorgängen (*Brown et al.* 1962). Reines Oktacalciumphosphat

H. Newesely

wurde nach diesen Angaben in Form sehr dünner lattenförmiger Kriställchen dargestellt (85, 14).

Durch diese präparativen Erfolge waren Strukturuntersuchungen von OCP-Einkristallen mittels Drehkristall- und Goniometeraufnahmen möglich geworden.

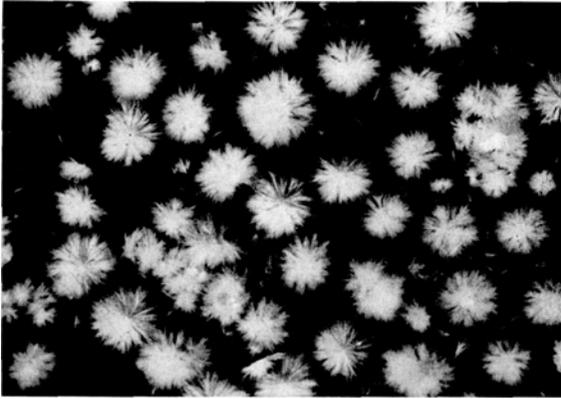


Abb. 11. Oktacalciumphosphat-Kristalle, gebildet durch homogene Kristallisation (lichtoptisch 2:1)

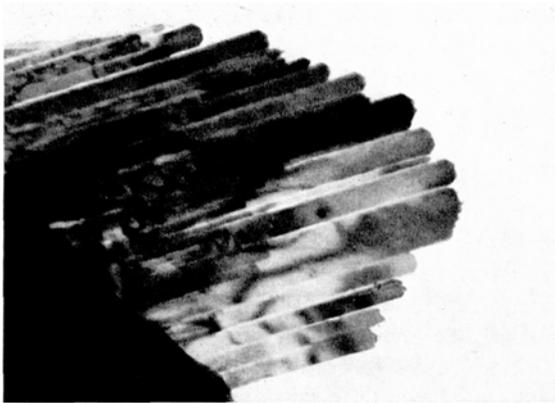


Abb. 12. Bezirk homogener Kristallisation von Oktacalciumphosphat bei Hydrolyse von Brushit elektronenoptisch 12 500 : 1

Bereits mit hydrolytischen Produkten gewonnene Debyeogramme erlaubten, obwohl die Reflexpositionen für die beiden Strukturen sehr ähnlich sind, die sichere Identifizierung von OCP neben Apatit (Hayek et al. 1960).

Eine Strukturbeziehung zwischen Hydroxylapatit und OCP war durch die Röntgenuntersuchungen von *Arnold* (1950) und insbesondere durch die quantitativen Angaben von *Brown* et al. (1957) und von *Hayek* (1960) wahrscheinlich gemacht, hingegen von *Bjerrum* (1958) abgelehnt worden (1, 13, 43, 52, 9).

Die vollständige Strukturaufklärung von OCP, die erstmals durch *Brown* (1962) abgeschlossen wurde (14), sowie unsere Vorstellungen über die Realstruktur von OCP verdeutlichen nun u. a. den inneren Zusammenhang der beiden Strukturen (90).

## Darstellung und Bildungsbedingungen

### *Fällung*

Durch Fällungsreaktion kann Oktacalciumphosphat  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Gemischen mit sekundärem Calciumphosphat oder auch Apatit bzw. minderkristallisierten Calciumphosphaten mit Zusammensetzungen Ca: P zwischen 1,3 und 1,67 hergestellt werden. Die tatsächliche Zusammensetzung ist vom  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Lösungen abhängig, so daß schon stets häufig widersprechende experimentelle Angaben vorliegen: *Mitscherlich* berichtet uns, daß sich als Niederschlag Tricalciumphosphat bildet, wenn Calciumchlorid zu gewöhnlichem, im Überschuß vorliegenden Dinatriumphosphat zugegeben wird. Die Lösung wird dabei durch die Entstehung von Mononatriumphosphat sauer. Im Gegensatz dazu stellt *Berzelius* fest, daß der gebildete Niederschlag nicht Tricalciumphosphat sei, sondern Oktacalciumphosphat. ... Alle Forscher stimmen überein, daß der Niederschlag weder Tricalciumphosphat noch Oktacalciumphosphat, sondern Dicalciumphosphat ist, wenn die Operation umgekehrt vorgenommen wird, und Dinatriumphosphat zu einem Überschuß von Calciumchlorid zugegeben wird (*Warington* 1866, 1873) (118). (Unter Tricalciumphosphat sind in diesem Zusammenhang Calciumphosphate mit entsprechender analytischer Zusammensetzung, aber apatitähnlicher Struktur – wie dies im Kapitel III, „gefällte Calciumphosphate“, ausgeführt wurde – zu verstehen).

Ausführliche Angaben über diese Fällungsvorgänge liegen bei *Arnold* (1950) vor (1). Er konnte *Berzelius'* Angaben bestätigen, wenn er beim Fällungsvorgang nur so viel  $\text{HPO}_4^-$ -Ionen verbrauchte, daß der  $\text{p}_\text{H}$  der Lösung neutral blieb (Molverhältnis  $\text{Ca}^{2+}:\text{HPO}_4^- = 1:12$  bis 1:3).

Die Verweilzeiten des Niederschlages in der Mutterlauge sind von 5 Minuten bis zu 8 Tagen ansteigend. Die Analysenwerte der Fällungsprodukte entsprechen annähernd der Zusammensetzung von OCP (Ca: P

= 1,33), die Werte verlieren jedoch recht beträchtlich und unregelmäßig zwischen 1,34 und 1,46; offenbar stellt sich das Reaktionsgleichgewicht extrem langsam ein.

Es ist aber daher anzunehmen, daß bei Fällungsprodukten mit Apatitstruktur im Calciumphosphatsystem Oktacalciumphosphat häufiger als Mischungsbestandteil vorliegt, als dies bisher beschrieben wurde. Durch die Anwesenheit von OCP in Teilbereichen der Kristallite wird sowohl das niedrige Ca/P-Verhältnis (im Vergleich mit Apatit) als auch der Wassergehalt der Fällungsprodukte zwanglos erklärt. Die beiden Kennzeichen konnten durch die Feinteiligkeit der Fällung und dadurch verursachte Adsorption von anderen Ionen ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) bzw. von Wasser, *allein* keine so eindeutige Erklärung finden.

Reinsubstanz von Oktacalciumphosphat kann durch Fällungsreaktionen jedoch nicht gewonnen werden, diese bildet sich nur über Gleichgewichtsreaktionen. Z.B. konnte durch Kombination des Fällungsvorganges mit einem verfeinerten Diffusionsverfahren in Pufferlösung *W. E. Brown* (1962) Einkristalle von Oktacalciumphosphat herstellen (14).

#### Partielle Hydrolyse von Brushit

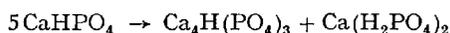
*Kurmies* (1953) beobachtete bei der elektronenmikroskopischen Überprüfung von Fällungsprodukten beim Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in wässrigen Lösungen neben Hydroxylapatit-Nadeln und typischen Brushitblättchen auch wesentlich dünnere Kriställchen, deren Morphologie im einzelnen noch nicht beschrieben wird (64). Er verweist aber auf die Angaben *Arnolds*, daß „Oktacalciumphosphatkristalle möglicherweise eine blättchenförmige Struktur haben könnten“ und vermutet, daß diese Verbindung durch Hydrolyse von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entstehe.

Dieser Hydrolysevorgang war schon 1935 von *Bjerrum* studiert worden, die Ergebnisse wurden jedoch erst 1958 im Anschluß an die Arbeiten von *Arnold* und *Kurmies* publiziert (9). *Bjerrum* fand OCP bei der hydrolytischen Zersetzung von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in schwach sauren Lösungen (um die Bildung von stärker basischen Phasen zu vermeiden, rotierte er das sekundäre Calciumphosphat nicht mit Wasser, sondern mit 0,0005–0,001m Salzsäure oder mit 0,0005–0,001m Lösungen von primärem Calciumphosphat). Die Umwandlung erfolgt spontan, sie ist makroskopisch am perlmutterartigen Glanz des Niederschlages zu erkennen, mikroskopisch durch das Verschwinden der Brushitformen bzw. durch das Auftreten von sphärolithartigen Kristallen von OCP zu beobachten. Als analytische Zusammensetzung der Sphärolithe fand *Bjerrum*  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , später in  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Lösung ein Trihydrat.

1957 stellten *Brown* und Mitarbeiter dasselbe kristalline Salz mit 2,88 Mol Wasser durch die Hydrolyse des sekundären Calciumphosphats in Natriumacetatpuffer her (13).

Oktacalciumphosphat bildet sich demnach im neutralen und schwach sauren Bereich. Die Untersuchungen in Pufferlösungen sollten einen bestimmten  $p_{\text{H}}$ -Bereich sicherstellen.

Wie unsere eigenen Versuche (*Hayek et al.* 1960) zeigten, ist bei der partiellen Hydrolyse eine solche zusätzliche Pufferung unnötig, wenn mit genügend großer Verdünnung gearbeitet werden kann (13): durch die Hydrolyse in Wasser stellt sich sofort ein  $\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$ -Puffersystem ein, z. B. nach



Hydrolyseversuche von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit reinem Wasser lassen sich nach dieser Gleichung an dem Absinken des  $p_{\text{H}}$  um 1  $p_{\text{H}}$ -Einheit verfolgen; zwecks Beschleunigung der Reaktion wird bei Erreichung von  $p_{\text{H}} = 6,2$  das Wasser erneuert.

Diese Verfahren der partiellen Hydrolyse in heterogener Reaktion von  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind umständlich und ergeben nicht Einkristalle. Für die präparative Darstellung von OCP ist die partielle Hydrolyse daher ungeeignet.

### *Homogene Kristallisation*

Einkristalle von Oktacalciumphosphat wurden erstmals durch ein homogenes Kristallisationsverfahren (85) gewonnen (*Newesely* 1960). Die Synthese erfolgte in Pufferlösung, um im präparativen Maßstab die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion mit geringen Lösungsvolumina zu erreichen.

Die Mindesttemperatur für die Hydrolyse von Calciumhydrogenphosphat zu Oktacalciumphosphat liegt bei 40°C.

Der für die Entstehung des Oktacalciumphosphats günstige Aciditätsbereich ist zwischen  $p_{\text{H}} 5,7 \dots 5,9$  und  $7,0 \dots 7,2$ . Die zum Einsetzen der Reaktion erforderliche Temperatur steht in reziproker Beziehung zum  $p_{\text{H}}$ -Wert: bei steigenden  $p_{\text{H}}$ -Werten nimmt die förderliche Temperatur ab.

### Physikalische und chemische Eigenschaften

Je nach Darstellungsart tritt Oktacalciumphosphat als Kristallpulver oder in Form von dünnen, sphärolithartig angeordneten Kristallblättchen auf. Durch Ultraschallbehandlung können einzelne Blättchen aus Kristallbüscheln isoliert werden.

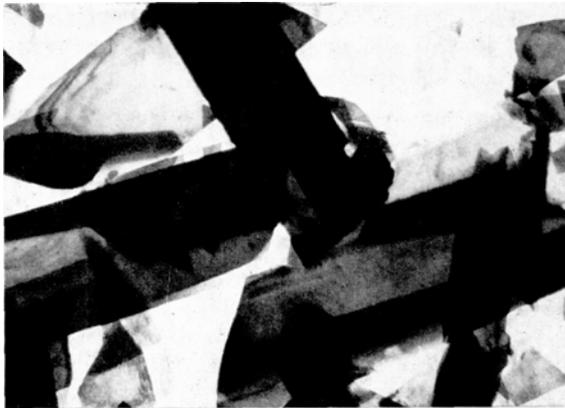


Abb. 13. Einzelschichten von Oktacalciumphosphat-Kristallen (durch Ultraschalleinwirkung isoliert, elektronenoptisch 12 500:1)

#### Morphologie und Symmetrieeigenschaften

Aus Röntgendaten folgen das Achsenverhältnis 19,87:9,63:6,87 (1:0,484:0,345) und die Achsenwinkel  $\alpha = 89^\circ 17'$ ,  $\beta = 92^\circ 13'$ ,  $\gamma = 108^\circ 57'$ .

Die Kristallblättchen sind nach der c-Achse linealartig verlängert, die Blättchenebene ist die {1 0 0}-Ebene. Als äußerst schmale Seitenflächen treten {0 1 0} und {0 0 1} auf, die Abdachung bildet {0 1 1}.

Die Kristalle sind leicht spaltbar nach {1 0 0}, diese Fläche ist auch Zwillingsenebene.

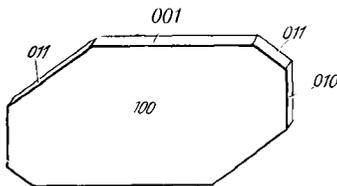


Abb. 14. Flächenlagen von Oktacalciumphosphat (schematisch)

Oktacalciumphosphat kristallisiert im triklin-pinakoidalen System; das Symmetriezentrum kann nur bei freigewachsenen Kristallen gut, bei den aus Büscheln isolierten Kristallen morphologisch jedoch kaum erkannt werden.

#### *Optisches Verhalten*

Die Kristalle sind zweiachsig negativ ( $2V = 50-55^\circ$ , berechnet  $54^\circ$ ). Die Brechungsindices wurden nach der Immersionsmethode bei  $25^\circ$  ge-

messen und betragen  $n_x = 1,576$ ,  $n_y = 1,583$ ,  $n_z = 1,585$ . Die optische Ebene ist gegen  $\{100\}$  um  $78^\circ$  geneigt, die spitze Bisektrix liegt im Quadranten (a, -b, -c). Eine optische Achse ist ungefähr normal zu  $\{100\}$ , daher kann bei flach liegenden Kristallen eine schwache Doppelbrechung beobachtet werden. Die Dispersion ist gering, wobei  $n_r > n_v$  (14).

#### *Ultrarot-Absorption*

Die aus den analytischen Ergebnissen hergeleitete Formel  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für Oktacalciumphosphat konnte durch Ultrarotaufnahmen auch hinsichtlich des Bindungszustandes bestätigt werden (Hayek et al. 1960); zumindest standen die Ergebnisse der Ultrarot-Aufnahmen nicht im Widerspruch zu dieser Formulierung. Danach sind freie ungestörte Hydroxylgruppen nicht vorhanden. Von den drei OH-Valenzbanden bei 3350, 3050 und  $2750\text{ cm}^{-1}$  kann die kurzwelligste der OH-Gruppe des  $\text{PO}_3\text{OH}^{2-}$  zugeordnet werden (43).

Die weitere Deutung der Bindungszusammenhänge bleibt der vollständigen Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung vorbehalten.

#### *Dichte*

Die Bestimmung der Dichte wurde nach der Schwebemethode vorgenommen (Testmischung Methylenchlorid-Xylol bei  $20^\circ\text{C}$ , pyknometrisch kontrolliert). Als Mittelwert aus 5 Versuchen ergab sich für die Dichte von  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $d = 2,60\text{ g cm}^{-3}$ .

#### *Kristallstruktur*

Die Kristallstruktur von Oktacalciumphosphat war durch Untersuchungen von Einkristallen bestimmt worden (Drehkristall- und Goniometerverfahren) (14, 90).

Das von Brown (1962) vorgeschlagene Strukturmodell von OCP wird durch eine zentrosymmetrische triklone Elementarzelle, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit  $a_0 = 19,87$ ,  $b_0 = 9,63$ ,  $c_0 = 6,87\text{ \AA}$ ;  $\alpha = 89^\circ 17'$ ,  $\beta = 92^\circ 13'$ ,  $\gamma = 108^\circ 57'$  aufgebaut. Wir können durch die Ergebnisse der Goniometeraufnahmen an unseren Kristallen die Angaben im wesentlichen (der Zahlenwert für  $\gamma$  weicht etwas stärker ab) bestätigen. Wir legen deshalb den weiteren Ausführungen dieses Strukturmodell zugrunde.

Die entsprechenden Atomparameter des Strukturmodells von Oktacalciumphosphat sind:

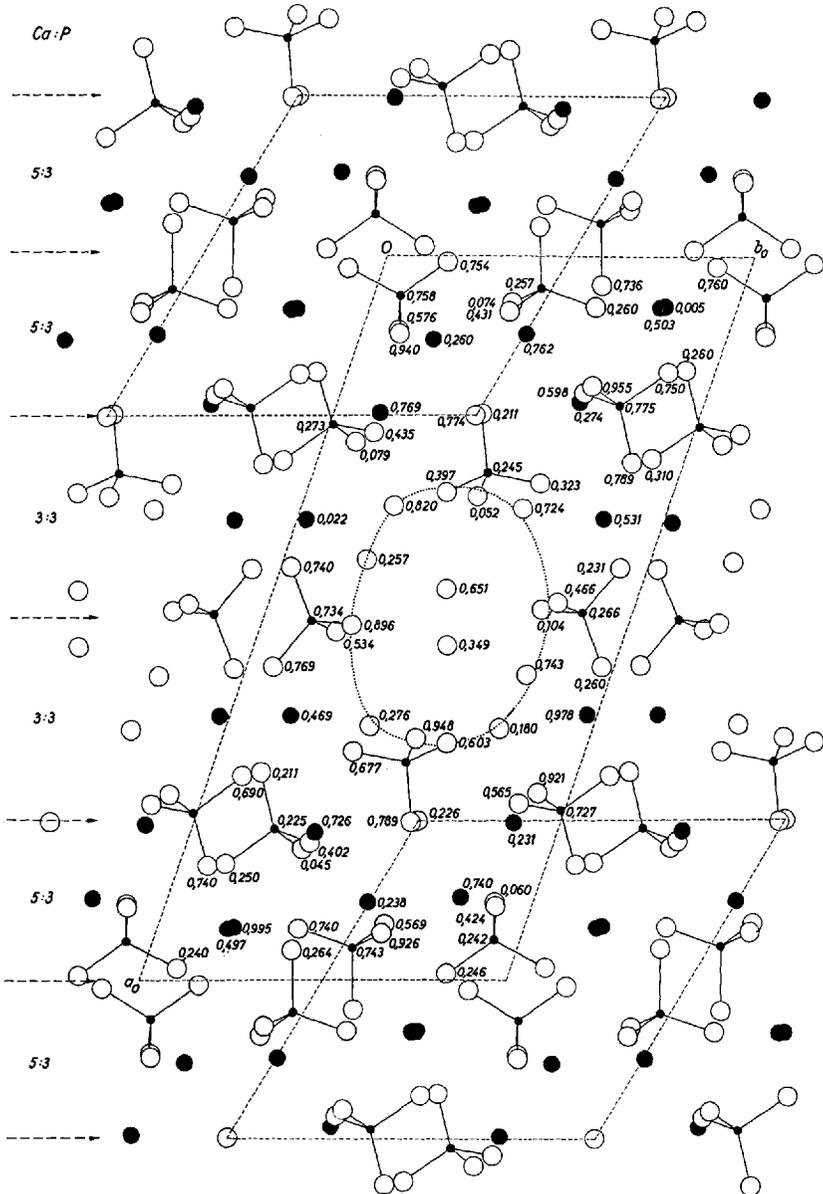


Abb. 15. Elementarzelle von Oktacalciumphosphat (schematisch)

Untersuchungen schwerlöslicher Calciumphosphate

Tabelle 5. *Atomparameter von Oktacalciumphosphat*

	Atom	x	y	z
1	Ca	0,0717	0,7929	0,0048
2	Ca	0,0702	0,8055	0,5029
3	Ca	0,3660	0,0246	0,0226
4	Ca	0,3628	0,8339	0,5313
5	Ca	0,1071	0,4490	0,7617
6	Ca	0,2016	0,6600	0,2745
7	Ca	0,2178	0,1250	0,7697
8	Ca	0,1153	0,2006	0,2606
9	P	0,0431	0,4473	0,2576
10	P	0,2073	0,7703	0,7749
11	P	0,2348	0,0096	0,2736
12	P	0,0562	0,0708	0,7577
13	P	0,4922	0,8646	0,2668
14	P	0,3001	0,4748	0,2455
15	O	0,0638	0,3836	0,0744
16	O	0,0751	0,3835	0,4312
17	O	0,1897	0,6638	0,5986
18	O	0,1812	0,6769	0,9556
19	O	0,2589	0,0867	0,0798
20	O	0,2452	0,1271	0,4356
21	O	0,1031	0,0981	0,5766
22	O	0,1072	0,1030	0,9404
23	O	0,4891	0,7499	0,1045
24	O	0,4803	0,7856	0,4661
25	O	0,0693	0,6141	0,2600
26	O	0,0386	0,6095	0,7360
27	O	0,1600	0,8727	0,7506
28	O	0,2852	0,8573	0,7889
29	O	0,1547	0,9172	0,2606
30	O	0,2803	0,9085	0,3103
31	O	0,0075	0,1677	0,7543
32	O	0,0133	0,9075	0,7606
33	O	0,4317	0,9276	0,2311
34	O	0,4332	0,0284	0,7404
35	O	0,2187	0,4045	0,2111
36	O	0,3272	0,3791	0,3976
37	O	0,3335	0,4730	0,0520
38	O	0,3153	0,6280	0,3236
39	O	0,4212	0,2259	0,2577
40	O	0,3481	0,2501	0,8202
41	O	0,3506	0,6046	0,7244
42	O	0,2205	0,3886	0,7743
43	O	0,4618	0,4718	0,6508

Etwa im ersten und letzten Viertel längs  $a_0$  ist die Struktur des OCP, wenn man von einer geringen Verdrehung der Phosphattetraeder sowie der zweizähligen Calcium-Positionen absieht, identisch mit der Apatit-

struktur. Die entsprechenden Elementarbereiche (Zusammensetzung 5Ca:3P) bilden durchgehende Schichten im OCP-Gitter parallel zu  $h00$ . Der mittlere Teil der Elementarzelle von OCP ist relativ Calciumärmer: 3Ca:3P in jeder Schicht. Aus der Nichtbesetzung zweier Calcium-Positionen (sie können als die in diese Schicht hineinragenden Calcium-Positionen hexagonaler Symmetrie des Apatitgitters interpretiert werden) und durch den Eintritt von je vier Wassermolekülen ergibt sich eine Änderung des Bindungsfeldes; diese kommt in den starken Translationen der übrigen Positionen und in einer Dehnung dieses Teilbereiches längs  $a_0$  zum Ausdruck. Der Mindergehalt an Calcium der 3Ca/3P-relativ zu den 5Ca/3P-Schichten ist daher, auf die Raumeinheit bezogen, noch auffälliger:  $0,0086 \text{ Ca}/\text{Å}^3$  ( $0,0086 \text{ P}/\text{Å}^3$ ) in der 3:3-Einzelschicht,  $0,0108 \text{ P}/\text{Å}^3$  ( $0,0108 \text{ P}/\text{Å}^3$ ) in der 5:3-Schicht.

Über die Bindung der Wassermoleküle vgl. *Newesely* (1964) bzw. den folgenden Abschnitt. Auch die 3Ca/3P-Einheiten bilden im Kristallgitter parallele Schichten aus. Die ideale Struktur von OCP kann somit schematisch durch eine Schichtenabfolge in der Weise dargestellt werden, daß abwechselnd zwei 5Ca/3P-Bereiche (A-Schicht) auf zwei 3Ca/3P-Bereiche (B-Schicht) folgen.

#### Das chemische Verhalten

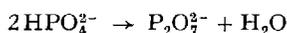
Die charakteristischen Eigenschaften von Oktacalciumphosphat sind durch den typischen Schichtenaufbau bedingt, insbesondere die Wasserschichten sind dadurch leicht zugänglich.

#### Wassergehalt

Lufttrockene OCP-Kristalle erleiden beim Glühen auf  $700^\circ\text{C}$  einen Gewichtsverlust von 10,1–10,4%, entsprechend etwa 11,5 Molekülen Wasser in 1 Elementarzelle.

Durch langsames Erwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  gehen 1,5 Moleküle ab. Wir betrachten diesen Anteil als dem OCP-Gitter bloß adsorptiv zeolithisch zugehörig. Auch *Brown* (1962) weist auf die große Beweglichkeit der Wassermoleküle hin, die den angedeuteten Kanal ausfüllen. Diese Gitterpositionen sind in der Realstruktur nicht zur Gänze besetzt, z.B. bei den von uns untersuchten Kristallen nur zu ca. 75%. Beim Steigern der Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  auf  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  verliert OCP weitere 8 Mol Wasser (sechs davon befanden sich an der Wand des erwähnten Kanals des Kristallgitters, je ein Molekül an den Ecken<sup>5</sup> der formalen Apatitsubzellen). Infolge ihrer verschiedenen Bindungsstärken – die letztgenannte Position wäre in der vollständigen Calcium-Umgebung der Apatitstruktur bis  $1200^\circ\text{C}$  stabil – erfolgt die Abtrennung der 8 Wassermoleküle über

den ziemlich breiten Temperaturbereich. Erst beim Glühen bis 700°C erfolgt die Abspaltung der restlichen 2 Mol Wasser. Durch Gitterdiskussion und nach der Strukturbestimmung der geglühten Produkte sind wir zu der Auffassung gelangt, daß dieser Wasseranteil durch chemische Reaktion der Phosphatgruppen – thermisch nach



frei wird. Gesamtwasserverlust also:

$$11,5 \text{ Mol} = \begin{matrix} 1,5 & + & 8 & + & 2 \\ \text{(zeolithisch-} & & & & \text{(Struktur-} \\ \text{adsorptiv)} & & & & \text{veränderung)} \end{matrix}$$

Als Kristallwasser sind – in Übereinstimmung mit dem Strukturmodell – nur die beiden ersten Komponenten anzusprechen. Die Elementarzelle umfaßt 10 Wasserpositionen, pro Formeleinheit  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$  also 2,5. Die zwei in der Mitte der Elementarzelle befindlichen Positionen sind jedoch schwach gebunden und entsprechend beweglich, so daß diese Wassermoleküle hinsichtlich der Realstruktur von OCP gesondert aufgezeichnet werden müssen; die tatsächliche Zusammensetzung von Oktacalciumphosphat ist somit  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zeolithwasser}$ .

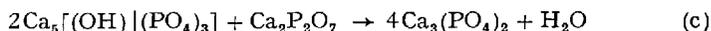
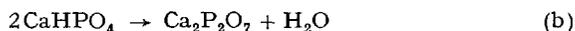
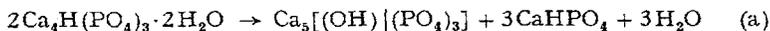
### *Thermische Zersetzung*

Die mit dem Wasserverlust beim Glühen verbundenen Strukturveränderungen können röntgenographisch und aus den Veränderungen der Ultrarot-Absorption erkannt werden.

Das Diagramm von Oktacalciumphosphat verbleibt bis 300°C, es wird zwischen 300°C und 400°C zunehmend diffus.

Bei 500°C liegt im wesentlichen Hydroxylapatitstruktur vor, bei etwa 700°C  $\beta$ -Tricalciumphosphatstruktur.

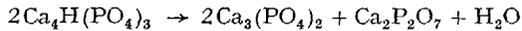
Es sind folgende Reaktionsgleichungen anzunehmen:



<sup>5</sup> Die Besetzung dieser Positionen in Oktacalciumphosphat durch ein Wassermolekül gibt einen Hinweis für die außerordentliche Empfindlichkeit der OCP-Struktur gegen Fluorid. Hydroxyl und Fluorid vermögen sich gegenseitig vollständig isomorph zu vertreten. Nimmt Fluorid die Position der Apatitecke ein, so muß – da in den OCP-Schichten der Sauerstoff des entsprechenden OH als Akzeptor für ein Proton bzw. in Phosphatkoordination auftritt – die Schichtenfolge hier abbrechen.

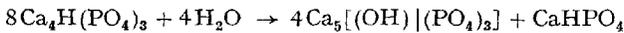
Die Umsetzung (a) bindet 1 Mol Kristallwasser in der Apatitstruktur, es wird nach dem Reaktionsschema (c) erst bei 700°C durch die Umsetzung des Apatits mit Phosphat wieder frei. Die Pyrophosphatbildung ist am breiten Dehydratationspeak zwischen 300–400°C, verbunden mit einer diffusen Veränderung des Röntgendiagramms zu erkennen. In solchen Mischungsdiagrammen sind die Pyrophosphatreflexe bekanntlich nur schwer nachzuweisen (43).

Insgesamt ergibt sich – in Übereinstimmung mit seinem Wasserhaushalt – bei der thermischen Zersetzung des dehydratisierten Oktacalciumphosphats der Reaktionsablauf



#### *Löslichkeit und Hydrolyse*

Oktacalciumphosphat löst sich in reinem Wasser zu 11 mg/Liter bei 18°C kongruent. Die Verbindung ist im wässrigen Milieu nur begrenzt stabil, in reiner wässriger Lösung erfolgt bei 70°C der Übergang in Hydroxylapatit durch Basizitäts-Disproportionierung nach:



Bei 100°C ist die fortschreitende Hydrolyse nach einigen Tagen abgeschlossen, es werden hierbei außerdem Gitterstörungen im entstandenen Apatitgitter durch Rekristallisation abgebaut – die Röntgenbeugung an diesem Material ergibt scharfe, vollständige Diagramme. Häufig liegen Pseudomorphosen von Apatit nach Oktacalciumphosphat vor.

In alkalischer Lösung zersetzt sich Oktacalciumphosphat sehr rasch; z.B. ist OCP in 0,1n NaOH nach 30 Min. Reaktionszeit vollständig in Apatit umgewandelt. Die Gitterordnung dieser Hydrolyseprodukte ist jedoch nicht so ausgeprägt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen jedoch auch bei diesen Produkten stets den Übergang von OCP-Blättchen zu Apatitnadeln erkennen, es entstehen hierbei die typischen Apatitnadelchen, wenn die Reaktion über das Lösungs- und Kristallisationsgleichgewicht verläuft, es liegt Apatit in blättchenartiger Pseudomorphose vor, wenn die Hydrolyse als Festkörperreaktion abläuft (14).

#### *Reaktion mit Fluorid*

Oktacalciumphosphat setzt sich mit Fluoridionen zu Fluorhydroxylapatit um. Der Reaktionsablauf ist analog der hydrolytischen Umsetzung. Schon bei geringen Mengen von Fluorid in Lösung (10–100 µg F<sup>-</sup>/1000 ml) entsteht in homogener Kristallisation ein Reaktionsprodukt mit Apatitstruktur an Stelle von Oktacalciumphosphat (87).

Dieser Vorgang kann in zwei Teilschritten erläutert werden:

1. Bildung von Fluorapatitkeimen — es ist hierbei zu verweisen auf den spezifischen Eingriff des Fluoridions in das OCP-Schichtgitter (Abbruch der Schichtenfolge),

2. Wachstum dieser Keime bei niedrigen Fluoridkonzentrationen durch Epitaxie von Hydroxylapatit an den Fluorapatitkeimen im neutralen  $p_H$ -Bereich.

Der Mindestbedarf an Fluoridionen für die Bildung von Fluorapatitkeimen kann aus den Atom- und Molekulargewichten (19, 1008) bzw. aus der Löslichkeit von Fluorapatit ( $\sim 1$  mg/1000 ml  $H_2O$ ) mit  $>20 \mu g F^-/1000$  ml  $H_2O$  abgeschätzt werden.

#### *Reaktion mit Carbonat und weiteren Fremdionen*

Die Oktacalciumphosphatbildung bei homogener Kristallisation wird durch Carbonationen empfindlich gestört; sowohl die Flächenausbildung der Kristalle als auch das Wachstum selbst ist schon bei geringer Carbonatkonzentration gehemmt (*Newesely* 1961), bei höheren Carbonatanteilen fällt ein amorphes Calciumphosphat an (*Trautz et al.* 1960) (87, 113).

Bei Gegenwart geringer Mengen der zweiwertigen Ionen von Magnesium, Eisen oder Mangan im Fällungsmilieu ist die Struktur der entstehenden Calciumphosphate nicht die des Oktacalciumphosphats, sondern die Whitlockitstruktur (vgl. den folgenden Abschnitt).

Auch das Hydrolyseverhalten von Oktacalciumphosphat in Wasser bei Gegenwart dieser Ionen (14) — kleinste Magnesium-Mengen ( $10^{-3}$  m) erhöhen die Stabilität gegen Hydrolyse — weist auf Strukturänderungen hin: es wird ein Magnesium-Komplex an den der 3Ca:3P-Schicht zugewandten Ecken der Elementarzelle gebildet, der den Ionen-Austausch und die Reaktionsfähigkeit an dieser Stelle vermindert (*Brown et al.* 1962).

Die Bildung der Oktacalciumphosphatstruktur durch partielle Hydrolyse von Brushit wird durch den Zusatz von Kupferionen beeinflusst, bereits Kupfer-Konzentrationen von  $10^{-6}$  m verhindern die Umwandlung (*Bjerrum* 1958) (9).

#### Strukturelle Beziehungen zwischen OCP und Apatit

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Kristallstruktur von Oktacalciumphosphat eine lamellare Anordnung aus abwechselnd Ca-reichen und Ca-armen Subzellen darstellt, der Aufbau der Ca-reichen Schichten erfolgt hierbei nach einer nur wenig verzerrten Apatitstruktur.

Trotz der unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften ( $P\bar{1}$  bzw.  $C_{6h}^2$ ) können daher strukturelle Beziehungen zwischen Oktacalciumphosphat und Apatit erfaßt werden (vgl. Ionenabstände in Abb. 8 und 15).

Es wurde beobachtet, daß die beiden Kristallarten sogar orientiert miteinander verwachsen; eine lamellare Epitaxie kann häufig bis zu dünnsten Lamelleneinheiten erfaßt werden. Die hieraus folgende Realstruktur von Oktacalciumphosphat steht in direktem Zusammenhang mit den oft beobachteten Schwankungen in der analytischen Zusammensetzung bei Fällungsvorgängen.

Abgesehen von den Veränderungen durch die Parallelverwachsungen mit Apatit kann auch eine Modifikation des Gittermodells durch eine teilweise veränderte Abfolge der Subzellen entstehen.

### *Überstrukturen*

Auf den Weissenberg-Diagrammen mancher OCP-Einkristalle bzw. im entsprechenden reziproken Netz sind neben den ordentlichen Maxima weitere Reflexe enthalten, die nicht für die einfache Zelle indiziert werden können.

Die zusätzlichen Maxima liegen jeweils in der Mitte zwischen den ordentlichen Netzebenenmarkierungen in der  $a^+$ -Richtung, d. h. sie halbieren deren Distanz. Für das Raumgitter von OCP folgt daraus eine Verdoppelung des Abstandes identischer Positionen in  $a_0$ .

Diese Beobachtung kann hinsichtlich der Elementarzelle in der Weise interpretiert werden, daß in der Abfolge der 5:3-Schichten (A) und 3:3-Schichten (B) einzelne dieser Bereiche in Antiphase auftreten. Dies bedeutet, daß im Gitterkontinuum mit der ordentlichen Schichtenfolge ABAB auch Teilgitter mit der Umkehrung ABBA vorkommen und eine eindimensionale Überstruktur mit der Gitterkonstanten  $2 a_0$  erzeugen.

Die einzelnen Maxima der Weissenbergaufnahmen sind nicht punktförmig ausgebildet, sondern sie sind in Richtung der Drehachsen  $a_2$  bzw.  $a_3$  ein wenig verlängert und verschmiert. Hieraus folgt, daß einzelne Schichten um kleine Beträge statistisch gegeneinander desorientiert sind. Bei der Realstruktur von OCP ist also weiter deren mosaikstrukturähnlicher Charakter senkrecht zur Schichtenfolge zu berücksichtigen. Damit überein stimmt die äußerst geringe Wachstumsgeschwindigkeit in dieser Richtung bei den OCP-Kristallen.

Die formelechte Zusammensetzung ( $Ca/P = 1,33$ ) für OCP wird durch die Überstruktur nicht verändert (90).

### *Nicht-stöchiometrische Zwischenformen*

Calciumreichere, gefällte Calciumphosphate ( $\text{Ca/P} > 1,33$ ) können zwar in ihrer Struktur mit diesem Schichttypus von OCP vereinbar sein, diese ist dann aber durch eine weitere Variation der Schichtenfolge und Anhäufung von 5:3-Subzellen zu interpretieren. Die zusammenhängenden apatitähnlichen Subzellen bilden bei Komponentenverhältnissen  $\text{Ca/P} \gg 1,33$  verselbständigte Inseln, die schließlich als kolloide Aggregationen vorliegen.

Gefällte Calciumphosphate, deren quantitative Analyse nur wenig von dem 5:3-Verhältnis abweicht ( $\text{Ca/P} \leq 1,67$ ) leiten sich von der reinen Hydroxylapatitstruktur durch den statistisch verteilten Ausfall von zweizähligen Calciumpositionen ab.

Der Fehlordnungsvorgang ist bei stärker abweichenden Zusammensetzungen von Fällungsprodukten mit zunehmend verzerrten Bindungsverhältnissen verbunden und führt bei  $\text{Ca} \leq 1,67$  zum Zerfall des Gitterkontinuums.

Im Übergangsgebiet zwischen diesen beiden nicht-stöchiometrischen Anordnungen ( $1,33 < \text{Ca/P} < 1,67$ ) treten also die apatitähnlichen Strukturen nur in stark verzerrter Form auf. Zwar nicht im reinen wässrigen System  $\text{Ca-P-H}_2\text{O}$ , aber in Gegenwart von Begleitkationen —  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  — ist für die diesem Zwischenbereich entsprechende Zusammensetzung von  $\text{Ca/P} = 1,50$  eine weitere Gitterkoordination von Calcium und Phosphat mit der Struktur des  $\beta$ -Tricalciumphosphats  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  stabil.

### Tricalciumphosphat (Whitlockit und synthetisches $\beta$ -TCP) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Das Fällungsprodukt von Calciumsalzen mit Phosphaten in neutralem oder alkalischem Medium wurde lange Zeit trotz mancher Einwände im wesentlichen als tertiäres Calciumphosphat angesehen, bis *Schleede* und Mitarbeiter (1932) sowie *Trömel* et al. (1932) nachwiesen, daß es die Röntgenstruktur und unter gewissen Bedingungen auch die Zusammensetzung eines Hydroxylapatites,  $\text{Ca}_5[(\text{OH})|(\text{PO}_4)_3]$ , aufweist (101, 115).

Infolge seiner Feinteiligkeit geht es aber, sofern es im Überschuß von Phosphat gefällt ist und Hydrogenphosphationen adsorbiert hat, durch Glühen in trockener Atmosphäre röntgenographisch nachweisbar in TCP über. Die so erhaltene Form des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ist röntgenographisch identisch mit dem von *Frondel* (1941) beschriebenen Mineral Whitlockit, welches kleine Gehalte von Mg und noch weniger Eisen aufweist (29) und nach *Trömel*  $\beta$ -Form genannt wird. Das TCP wandelt sich mit Was-

ser auch bei 1000°C leicht wieder in Hydroxylapatit um. Es ist also die reine Verbindung im wässrigen System nicht stabil. Eine Hochtemperaturform des  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  hat Trömel als  $\alpha$ -Form bezeichnet.

Es werden daher in den folgenden Abschnitten die im Zusammenhang dieser Arbeit besonders interessierenden Stabilitätsverhältnisse im wässrigen System untersucht, außerdem werden die Bildungsbedingungen und die Umwandlungsvorgänge zu anderen Calciumphosphatstrukturen sowie das mehrfach diskutierte Hydratationsverhalten des TCP dargestellt.

Untersuchungen im System  $\text{Ca/Mg-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  („Mg“ = Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn)

#### *Der Einfluß des Begleitens (Strukturinduktion)*

Die Entdeckung des Minerals Whitlockit, besonders auch die Auffindung dieser Struktur in biologischem Material (Hartsubstanz des Elefantenzahnes (Trautz 1954) (111) sowie bei Mißbildungen der Zahnhartsubstanz (48, 52, 117)), erweiterte unsere Kenntnis des Existenzbereiches der  $\beta$ -TCP-Struktur über die Existenzform als Glühprodukt durch die Möglichkeit, diese Struktur auch bei den in wässrigem Medium gefällten Stoffen und bei Hydrothermalprodukten darzustellen.

Trautz konnte erstmals durch gemeinsame Reaktion von Calcium- und Magnesiumphosphat (Zutropfen einer verdünnten Calciumphosphatlösung zu einer Magnesiumphosphatlösung) ein solches Syntheseprodukt darstellen und röntgenographisch als Whitlockit identifizieren.

Wichtige Hinweise für die Kristalleigenschaften im System  $\text{Ca/Mg-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  liegen auch aus Beobachtungen an technischen Calciumphosphaten vor, insbesondere das von Andrés (1952) empirisch gefundene und in verschiedenen Patenten niedergelegte Phänomen, daß Calciumphosphat, in Gegenwart von Magnesiumsalzen (und anderen Metallsalzen) gefällt, eine gute Löslichkeit in Citrat-Normlösung aufweist (2); diese ist wesentlich für eine Verwendung als Düngemittel. Es lagen auch hierbei die Bedingungen für die  $\beta$ -TCP-Bildung vor; die Bildung dieses Bodenkörpers geht mit der gegenüber Apatitfällungen erhöhten Citratlöslichkeit parallel.

Die umfassende Untersuchung dieser Existenzbedingungen für die  $\beta$ -TCP-Struktur im wässrigen Bildungsbereich erfolgte durch Hayek und Newesely (1958) und Trautz et al. (1964) (41, 83, 114).

Calciumphosphatpräparate mit molaren Zusammensetzungen  $\text{Ca: „Mg“} = 100:1$  bis  $100:16$  wurden hierbei nach verschiedenen Reaktionsbedingungen gefällt und isoliert (Fällung durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die salpetersauren Lösungen der Kationen und Ammoniumphosphat bzw. durch Vermischen der ammoniakalischen Lösungen bzw. durch Zugabe von Natriumhydrogenphosphat zu der Kationenlösung).

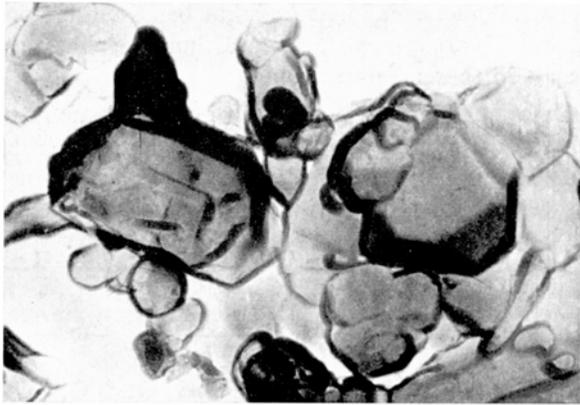


Abb. 16. Hydrothermal rekristallisierte  $\beta$ -Tricalciumphosphat-Kristallite (Kohlehüllen, elektronenoptisch 23 000:1)

Sämtliche Substanzen fielen in äußerst feinteiliger, kolloider Form an. Die Strukturaussagen stützten sich in erster Linie auf die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung (Debyeogramme). Die chemischen Analysen und Glühverlustbestimmungen werden durch die unübersichtlichen Adsorptionserscheinungen verfälscht und sind kaum reproduzierbar.

Das Atomverhältnis Kationen:Phosphat erreichte im allgemeinen nicht den theoretischen Wert von  $3:2 = 1,50$  (siehe Hayek 1955) (36).

Auch der Glühverlust (Abspaltung von adsorbiertem Ammoniumnitrat und Wasser) ist bei den Fällungsprodukten nicht für Hinweise zur Struktur geeignet.

Somit ermöglichte nur die Röntgenuntersuchung sichere Aussagen über den strukturellen Aufbau der Fällungsprodukte, bzw. der Hauptstrukturen in Mischungen. Die Erfassungsgrenze beträgt bei den vorliegenden Präparationen in Mischungen etwa 10 %.

Die Darstellungsversuche waren insbesondere nach dem letzten Fällungsverfahren bei höherer Temperatur (70°C) erfolgreich<sup>6</sup>, während die Bedingungen der ersten beiden Ansatz-Reihen zu einheitlichen Er-

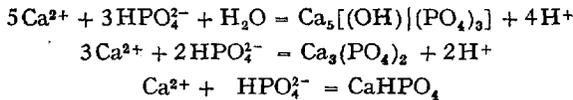
<sup>6</sup> *Darstellungsvorschrift für  $\beta$ -TCP*

11,8 g  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,05 Mol) und 1,0 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,004 Mol) werden in 100 ml reinem Wasser gelöst und in einem 400-ml-Becherglas auf 70°C erwärmt.

In diese Mischung wird eine Lösung von 14,4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,081 Mol) in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , die ebenfalls auf die Temperatur von 70°C gebracht wurde, bei mechanischer Rührung eingetropft. Es entsteht eine kristalline Fällung. Man läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und saugt in einer Filternutsche ab. Der Festkörper wird mehrmals mit reinem Wasser und sodann mit Alkohol gewaschen. Das Produkt wird im Vakuumexsikkator getrocknet.

gebnissen (apatitähnliche Fällungsprodukte bei Raumtemperatur bzw. Mischungen von Hydroxylapatit, Oktacalciumphosphat und  $\beta$ -Tricalciumphosphat bei höherer Temperatur).

Bei den Umsetzungen in Medien mit geringer Alkalinität (1. und 3. Fällungsart) ergaben sich Hinweise auf die auftretende Struktur unmittelbar aus Beobachtungen hinsichtlich der  $p_H$ -Verschiebung im Reaktionsmedium während der Fällung. Nach den Reaktionsformulierungen



wird die Acidität im Reaktionsmedium bei  $\text{CaHPO}_4$ -Bildung nicht beeinflusst, bei der Entstehung der TCP-Struktur und insbesondere bei der Apatitstruktur nach der sauren Seite hin verschoben.

Diese  $p_H$ -Änderungen der Lösungen werden durch die Pufferwirkung des Phosphatüberschusses teilweise verdeckt – sie lassen jedoch den Zusammenhang der Strukturinduktion mit dem Begleitung deutlich erkennen:

Tabelle 6. *pH und Struktur bei der 3. Fällungsart. Schwellenwert (70°C)*

Mg-Konzentration	pH	Struktur des Fällungsproduktes
0,16 m	6,4	TCP
0,016 m	6,2	HA + OCP + TCP
0,0016 m	6,2	HA + OCP
0	6,15	HA + OCP

Im reinen System  $\text{Ca}-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  ist das Endprodukt fortgesetzter Hydrolyse stets die Hydroxylapatitstruktur.

In dem durch das Magnesiumion erweiterten System wurde eine solche hydrolytische Folgereaktion nicht beobachtet. Zur Prüfung der Stabilität der durch Fällungsreaktion dargestellten  $\beta$ -TCP-Präparate gegen Hydrolyse wurden die Substanzen bis zu 8 Wochen bei 20, 70 und 100°C mit der Mutterlauge und in reinem Wasser digeriert, sie erwiesen sich unverändert als  $\beta$ -TCP.

Die Strukturänderungen bei Calciumphosphatfällungen bei Zusatz von Fremdionen wurden systematisch für  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  verfolgt (Umsetzung durch Zugabe von Natriumhydrogenphosphat zur Kationenlösung bei 70°C; s. S. 731). Tricalciumphosphat entsteht bei Zugabe von – mit abnehmender Wirksamkeit –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

Genauere Hinweise über die Schwellenwerte der Strukturinduzierung durch Begleitkationen lassen sich aus dem Vergleich der  $p_H$ -Verschiebung in diesen Systemen erkennen.

Tab. 7 zeigt die Ergebnisse für äquimolare Mengen von Kationen und Phosphat.

Tabelle 7.  $p_H$ -Endwerte und Fällungsprodukte der Calciumphosphatansätze mit Zusatzen

pH-Endwert	zugesetztes Ion (0,016 Mol/1 Mol $Ca^{2+}$ )	Fällungsprodukt
5,4	Mg	TCP
5,3	Mn	TCP
5,2		
5,1		
5,0	$Fe^{2+}$	TCP + HA
4,9	Zn, Co, Cd, Ni	
4,8	Cu, Al, $Fe^{3+}$	HA + OCP

$Ba^{2+}$  führt unter den Bedingungen von Tab. 7 (End- $p_H = 5,4$ ) zu Calciumhydrogenphosphat.

Aus den  $p_H$ -Bewegungen in Abhängigkeit von der Konzentration der zutropften Ionen wurde der Schwellenwert der wirksamen Konzentration für  $\beta$ -TCP-Bildung unter diesen Fällungsbedingungen für  $Mg^{2+}$  zwischen 0,1 und 1 %, für  $Mn^{2+}$  auf etwa 1 % und für  $Fe^{2+}$  auf etwa 10 % abgeschätzt.

Die Erklärung dieser Beobachtung ist in der Induktion der neuen Struktur durch die Nebenbestandteile zu suchen, d.h. es stellt das geänderte Reaktionsmilieu die geeigneten Bedingungen für die Ausbildung und Stabilität der neuen Phase dar.

Wir setzen voraus, daß in dem aus drei Bestandteilen zusammengesetzten Apatitgittern ( $A^{2+}$ ,  $RO_4^{3-}$ ,  $X^-$ ) ein komplizierterer Bautypus vorliegt, als dem Whitlockitgitter mit den zwei Komponenten ( $A^{2+}$ ,  $RO_4^{3-}$ ) zugrundeliegt. Im reinen Calciumphosphatsystem liegt die Größenbeziehung der Ionen, weiter das entsprechend den elektrischen Ladungen resultierende Bindungsfeld der Ionen mit solchen Parametern vor, daß bei normaler Temperatur die Keimbildungsarbeit für das Tricalciumphosphat höher liegt als jene für Hydroxylapatit.

Durch die Einbeziehung von Nebenbestandteilen – zweiwertigen Metallionen – in das Bindungsfeld wird die Keimbildungsenergie für  $\beta$ -TCP erniedrigt, so daß diese Struktur auch bei normaler Temperatur stabil ist. Bei Hochtemperaturreaktionen ist auch im reinen Calciumphosphatsystem das Verhältnis der Bildungsenergien zugunsten des  $\beta$ -TCP verschoben.

Größen- und Ladungsbeziehung allein reichen zur Charakterisierung der für Strukturänderung wirksamen Ionen nicht aus. Die Ionenradien von  $Mg^{2+}$  (0,66 Å),  $Fe^{2+}$  (0,74) und  $Mn^{2+}$  (0,80) unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Werten der als nicht wirksam erkannten Ionen:  $Ni^{2+}$  (0,69 Å),  $Co^{2+}$  (0,72),  $Zn^{2+}$  (0,74),  $Cd^{2+}$  (0,97). Es ergibt sich daher, daß von den zweiwertigen Ionen gerade nur diejenigen keimbildend im Sinne der Bildung des tertiären Phosphates sind, welche wenig polarisierend wirken. Eine analoge Differenzierung erweist sich auch durch die Unfähigkeit der zweiwertigen Ionen des Mg, Mn und Fe, in Wasser stabile Amminkomplexe zu bilden, im Gegensatz zu  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Cd^{2+}$ .

Das Wachstum der vorliegenden Keime führt zu Mischkristallen des diadoch fremdionenhaltigen  $\beta$ -Tricalciumphosphates. Die Möglichkeit, daß Strukturinduktion dieser Art bei der Keimbildung vorliegt, wird weiter durch Experimente mit frisch gefälltem Trimagnesiumphosphat angezeigt. Auch bei Umkristallisationsvorgängen entsteht in topochemischer Reaktion manchmal die  $\beta$ -TCP-Struktur aus apatitartigen Calciumphosphaten oder OCP.

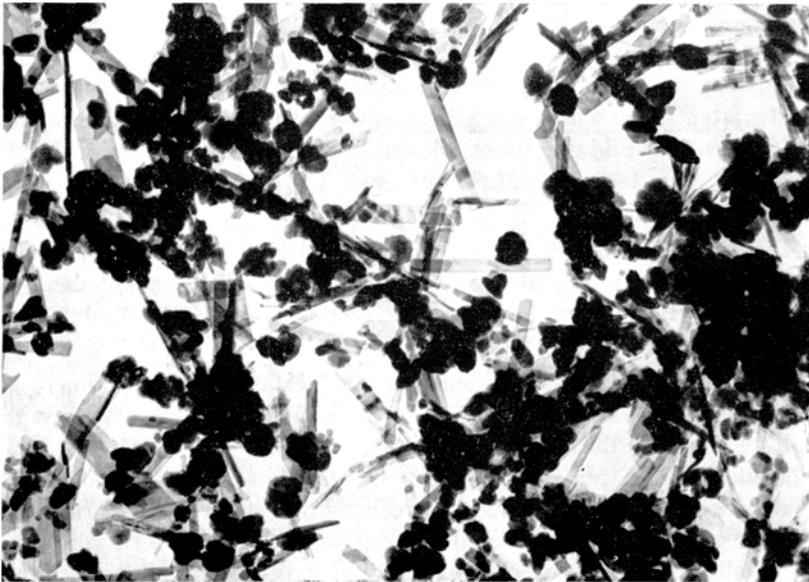


Abb. 17.  $\beta$ -Tricalciumphosphat neben Oktacalciumphosphat (elektronenoptisch 25 000:1)

#### Strukturbeziehungen

Whitlockit ( $\beta$ -Tricalciumphosphat) kristallisiert nach dem hexagonal-rhomboedrischen System in der ditrigonal-skalenoedrischen Symmetrieklasse  $D_{3d}$ . Die Struktur steht in enger Beziehung zu Tristrontiumphosphat  $Sr_3(PO_4)_2$  und Tribariumphosphat  $Ba_3(PO_4)_2$ .

Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle wurden mit

$$a_0 = 10,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 37,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

bestimmt. Den Abweichungen des Whitlockits von der Struktur des Tristrontiumphosphats und Tribariumphosphats liegt möglicherweise eine Verzerrung der Whitlockitstruktur analog derjenigen von Palmierit zugrunde (*Mackay* 1952) (67).

Substitution durch Magnesium verkleinert die Elementarzelle (53) (bei 16 Atom-% Mg verringert sich die a-Achse um 1,0 %, die c-Achse um 0,42 %, *Trautz et al.* 1958) (111).

#### Über den Hydratationszustand von $\beta$ -Tricalciumphosphat

Aus Analysendaten sowie durch Ergebnisse des thermischen Abbaues von Whitlockit-Mineralien und synthetischer  $\beta$ -Tricalciumphosphat-Präparate ergaben sich zwar ein gewisser Wassergehalt, der jedoch zu gering ist, um als Kristallwasser zu gelten. Damit wurde die Formulierung der Whitlockit-Struktur als wasserfreie  $\beta$ -Tricalciumphosphatstruktur für gegeben erachtet (92).

Frühere Untersuchungen von  $\beta$ -Tricalciumphosphat ( $\beta$ -TCP)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  bzw. des entsprechenden Mineralvorkommens, Whitlockit (*Fronde*l 1941, *Bannister* 1947, *Cady et al.* 1952) (28, 4, 16), beschrieben die  $\beta$ -TCP-Struktur als im wesentlichen wasserfrei. Die geringen Wassermengen, die durch thermischen Abbau freigesetzt und nachgewiesen wurden, waren nicht als Strukturelement, sondern als Wasseranteil in Hohlräumen und Klüften des Minerals bzw. als Adsorptionsschicht an der feinteiligen Materie oder durch Baufehlstellen bedingt aufgefaßt worden („non essential water“).

Bei einem neuen, synthetischen Produkt mit Whitlockitstruktur wurden kürzlich wesentlich höhere Wassergehalte diskutiert (55) und in stöchiometrische Beziehung zur Elementarzelle gesetzt (*Kepp*ler 1963).

Die früheren Ermittlungen waren deshalb wieder aufgenommen und an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial (Fällungs- und Hydrothermalprodukte nach verschiedenen Beschreibungen sowie Whitlockit-Kristallmaterial<sup>7</sup> vom Originalfundort) durchgeführt.

Die hierbei festgestellten Glühverluste (bis zu 1300°C) lassen erkennen, daß die synthetischen  $\beta$ -TCP-Präparate und die Mineralvorkommen hinsichtlich des Wassergehalts größenordnungsmäßig übereinstimmen.

<sup>7</sup> Palermosteinbruch, North Groton, New Hampshire USA; von Prof. *Fronde*l, Harvard University, Boston, Mass. freundlich zur Verfügung gestellt.

Sowohl für das Mineral wie für die synthetischen Produkte konnte durch Dehydratationsschritte der Wassergehalt genauer charakterisiert werden.

### *Diskussion*

Alle Proben enthielten Adsorptivwasser: 0,1...0,4%. Beim Steigern der Glühtemperatur konnte keine Stufe festgestellt werden, die einen Hinweis auf Kristallwasser (Gitterwasser) erlaubte. Bis 700°C erfolgt jedoch ein kontinuierlicher Wasserverlust: 0,3...0,7% (unter partieller Strukturänderung). Der letzte Konstitutionswasseranteil wird bei 1200°C frei.

Für alle Präparate ist außerdem ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt und ihrem Bildungsvorgang zu erfassen: Präparate, die aus schlecht kristallisiertem (gefälltem) Ausgangsmaterial entstanden – z.B. Whitlockit nach *Bannister* (aus den algerischen Phosphoritlagerstätten von Sebdou) bzw. aus in wässriger Lösung gefälltem  $\beta$ -TCP nach *Hayek et al.* (1958) (43) – haben relativ hohe Wassergehalte; diese Beobachtung stimmt mit entsprechenden Ergebnissen bei früher untersuchten Calciumphosphaten überein (*Newesely* 1962) (88). Auf die dreifache Formeleinheit  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$  bezogen, entspricht stöchiometrisch 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  einer Gewichts Differenz von 1,8%.

Wenngleich der Gesamtglühverlust einiger Proben den stöchiometrischen Anteil für  $1\text{H}_2\text{O}$  teilweise erreicht, ist für die einzelnen Dehydrationsstufen eine stöchiometrische Zuordnung von Wassermolekülen nicht zutreffend. Insbesondere bei diesen, wie wir schon oben erwähnten, aus gefälltem Ausgangsmaterial entstandenen Kristallisaten, aber auch bei den wasserarmen Proben sind statistisch im Gefüge verteilte, weniger gut geordnete Kristallbezirke zu berücksichtigen, die reaktionsfähige Hydrogenphosphat- und Hydroxylgruppen enthalten können.

Rückschlüsse auf den Hydratationszustand von Whitlockit aus der Infrarot-Absorption geben keine quantitative Aussage; die entsprechende Auswertung der IR-Spektren erlaubt nur beim direkten Vergleich exakt definierter Hydratproben eine quantitative Abschätzung des Wassergehaltes. Das Auftreten der OH-Bande ist stets schon durch das Vorhandensein der geringen Menge von non-essential-water ausreichend geklärt.

Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen der geglühten und ungeglühten  $\beta$ -Tricalciumphosphatpräparate der verschiedenen Provenienz ergibt keine Veränderung der Elementareinheiten und schließt damit wesentliche Strukturänderungen, wie sie mit einem echten Dehydratationsvorgang verbunden sein müßten, aus.

Die Lösung des Problems ungewöhnlicher Wassergehalte liegt wohl in der Existenz von Fällungsprodukten mit  $\beta$ -TCP-Struktur. Ebenso wie die von *Dallemagne* ausführlich untersuchten, gefällten, nicht-stöchiometrischen Calciumphosphate mit Apatitstruktur mit variierenden Anteilen von  $\text{HPO}_4^{2-}$ - und  $\text{OH}^-$ -Gruppen sowie variierenden Wassergehalten viele zunächst verwirrende Strukturaussagen geklärt werden mußten, sind auch bei gefälltem  $\beta$ -TCP diese Reaktionsmöglichkeiten stets zu beachten.

Die Strukturmodelle für kristallinen Apatit oder Whitlockit werden von dieser Problematik nicht berührt.

## Carbonat-Apatit

Carbonat-Apatite wurden in der kristallographischen Literatur seit langem beschrieben. Man versteht hierunter Calciumphosphat-Mineralien mit Apatitstruktur, die einen signifikanten Carbonatgehalt enthalten. Darüber hinaus findet diese Koexistenz von Carbonat und Phosphat als schwerlösliche Kalksalze besonders Interesse in der physiologischen Chemie und Biokristallographie: z. B. sind die meisten Hartgewebe der Wirbeltiere aus diesem Material aufgebaut.

Es war lange Zeit unentschieden, ob der Carbonatgehalt hierbei als strukturell gehaltener Bestandteil des Apatitgitters oder als selbständige Separatphase vorläge. Aus bisher vorliegenden Hinweisen darf man schließen, daß diese Kernfrage des „Carbonat-Apatit-Problems“ im Sinne der erstgenannten Ansicht durch den Nachweis eines bestimmten Carbonatanteils im Apatitgitter mitbestimmt wird. Neue Ergebnisse aus elektronenmikroskopischen Beobachtungen und Röntgenbeugungsmessungen bestärken die Hypothese.

Ein Carbonat-Apatit wurde erstmals 1822 von *Broegger* et al. aus einem skandinavischen Vorkommen beschrieben und „Dahlit“ benannt (12). Mit Dahlit werden heute im besonderen Hydroxylcarbonatapatite  $\text{Ca}_5[\text{OH}(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH}^*)_3]$  bezeichnet, während fluoridreichere Formen  $\text{Ca}_5[(\text{OH}, \text{F})(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH}^*)_3]$  Francolith oder Staffelit benannt werden.

Carbonat-Apatite kommen als sekundäre Bildungen nicht selten vor. Bekannte Fundorte sind das Fengebiet, der Katzenbuckel im Odenwald, das Laacher Seengebiet (Nassau), Nevada (USA) u. v. a. Neben der chemisch-analytischen und kristall-optischen Beschreibung dieser Mine-

---

\* Außer diesem Ausgleich des Wertigkeitsdefizits des  $\text{CO}_3^{2-}$  gegenüber Phosphat durch die Hydroxylgruppe wird auch bei Substitution eines zweiwertig positiven Kations ( $\text{Ca}^{2+}$ ) durch ein einwertig positives ( $\text{Na}^+$ ) oder durch ein Proton (bzw. nach Reaktion mit einem benachbarten  $\text{OH}^-$  durch Wasser) Ladungsausgleich erreicht.

ralien wurde die Kenntnis über die Carbonat-Phosphat-Verbindungen durch Synthese-Versuche erweitert: nach orientierenden Versuchen an Apatitreihen von *Nacken* (1912), insbesondere durch *Eitels* (1924) Beobachtungen beim Zusammenschmelzen von Calcit und Apatit in geeigneter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (79, 26).

Fällungsversuche im wässrigen System (*G. Trömel* et al. 1932, *Schleede* et al. 1932, *Frank* et al. 1933) konnten jedoch zur Klärung der Carbonatapatitfrage nur wenig beitragen (115, 102, 11). Auch *Klement* et al. (1936, 1942) kamen zu dem Ergebnis, daß sich Carbonat-Apatit nicht in wässriger Lösung bildet (56, 60). Klare kristallchemische Aussagen über das Carbonat/Phosphat-System waren erst möglich, als mit Röntgenstrahlinterferenzen an Kristallen das Apatitgitter bestimmt worden war (*Naray-Szabo, Mehmel* 1932) (80, 76) und daher Substitutionsreaktionen im Gitterraum untersucht werden konnten. Diese Fragestellung wurde seit 1937 insbesondere von *McConnell* et al. aufgegriffen (35, 70–75). Die Autoren nehmen an, daß im Apatitgitter Phosphatgruppen substituiert werden können und daß außerdem ein Teil der Ca-Positionen durch Kohlenstoff besetzt wird. Im Gegensatz hierzu stellte *Machatschki* schon 1939 fest, daß diese Vorstellung viel zu weit gehe (66). Wenn auch geringe Carbonatmengen in das Apatitgitter eingebaut werden könnten, so handele es sich bei „Carbonatapatiten“ mit hohem Carbonatgehalt um polykristalline, faserige Massen, und es wäre anzunehmen, daß zwischen den Apatitfasern Calciumcarbonat in feiner Verteilung eingelagert sei. Nach neueren Ergebnissen liegt dieses Carbonat jedoch nie als kristallisierter Calcit, sondern als amorphes Calciumcarbonatphosphat vor (*Trautz* 1960) (113). Mineralvorkommen derartiger amorpher Carbonatphosphate werden als Collophan bezeichnet. Daher ist – besonders hinsichtlich Carbonat und Wasser – bei solch feinteiligen Substanzen die Möglichkeit von Adsorptionserscheinungen an den Einzelpartikeln zu berücksichtigen (*Neumann* et al. 1958) (82). Ferner sind Reaktionen von Okta-calciumphosphat mit Carbonat bekannt (*Newesely* 1961) (87). Carbonatphosphate dieser Art sind kristallographisch nicht zu interpretieren, sie können aber mit einer parakristallinen Strukturtheorie erfaßt werden.

Die kristallchemischen Diskussionen über den Carbonateinbau bei „geringem Carbonatgehalt“ beziehen sich auf Beobachtungen hinsichtlich der Änderungen von spezifischem Gewicht, Refraktionsindices sowie der röntgenographischen Gitterkonstanten (*Chirvinski* 1907, *McConnell* 1938, *Geiger* 1950, *Kuehl* 1963, *Simpson* 1964) (18, 69, 30, 63, 103). Ausschlaggebend für den Wert solcher Untersuchungen ist es, daß mit homogenen Einkristallen gearbeitet wird. Dies ist jedoch selbst bei makroskopisch klar durchsichtigen Kristallstücken nicht immer der Fall (*Carlström* 1955) (17).

*Hayek et al.* (1955) konnten mit der Hydrothermalsynthese sowohl einheitliche Kristallisationsprodukte reinen Hydroxylapatits als auch carbonathaltiger Hydroxylapatite darstellen (39, 42). Da hierbei nur eine sehr geringe Carbonataufnahme stattfand, wurden die Präparate unter diesem Gesichtspunkt nicht weiter untersucht.

Neuere Versuche (*Newesely* 1962), unter geänderten Bedingungen Einkristalle von Carbonat-Apatit herzustellen, sollten vor allem auf die Homogenität der Kristallisation achten (88). Sie knüpften einerseits an Schmelzvorgänge an, die *Eitel* zur Carbonatapatit-Bildung benutzt hatte, andererseits wurden Hydrothermalreaktionen nach dem von *Hayek et al.* ausgearbeiteten Verfahren untersucht.

*Schmelzprodukte:* Das Zustandsdiagramm im System Calciumcarbonat-Calciumphosphat ist nach *Eitel* durch ein Eutektikum bei 1140°C und etwa 18 „Mol-% Calciumphosphat“ gekennzeichnet. *W. Eitel* beschrieb 1924 die Bildung von Carbonatapatit-Einkristallen bei Bedingungen, die diesem Eutektikum sehr nahe kamen: „Der Dünnschliff der erstarrten Schmelze weist schöne große Carbonatapatitkristalle auf, die zweifellos primär entstanden sind, in einer sehr grobkörnigen Calcitgrundmasse, ein vorzügliches Beispiel für die Sammelkristallisation einer fast eutektischen Mischung von zwei Stoffen von großem Kristallisationsvermögen“. Er identifizierte die Kristallisation morphologisch und durch die optische Charakteristik. Diese im Schmelzkuchen eingebetteten Kriställchen waren etwa 200  $\mu\text{m}$  groß. Wir reproduzierten den *Eitel*-schen Ansatz, um ihn durch röntgenstrukturanalytische Aussagen zu ergänzen.

Zwecks Röntgenanalysen stießen wir zu carbonatärmeren Mischungsverhältnissen vor (bis 30 % Calcit in der Calcit/Apatit-Mischung). Apatit: gefällter Hydroxylapatit (HA) nach *Hayek*; Calcit: gefälltes Calciumcarbonat. Die eingesetzten Substanzen wurden zuerst einzeln, dann als Mischung mittels eines 0,1 mm Normsieves homogenisiert.

Auf Grund unserer Beobachtungen können wir die Angaben *W. Eitel*s über die Kristallisationen in der Carbonat-Phosphat-Schmelze bestätigen. Es gelang uns jedoch nicht, aus dem Schmelzkuchen Einkristalle von Carbonat-Apatit, die für die röntgenographische Einkristalluntersuchung genügende Größe und Reinheit aufwiesen, zu präparieren, wohl aber war es möglich, mit dem erschmolzenen Gemisch (Carbonatapatit plus Calcit) Debye-Scherrer-Aufnahmen zu machen. Nach Subtraktion der Calcitlinien lag das reine Diagramm des Reaktionsproduktes Carbonatapatit vor (Elementarzelle  $a_0 = 9,38$ ,  $c_0 = 6,88$  Å).

*Hydrothermalansätze:* Wir untersuchten einerseits das System HA/Carbonat/Wasser, andererseits HA/Carbonat/F<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O. Es sollte insbesondere auch ermittelt werden, inwieweit verschiedene Gehalte von

Hydroxylion, Fluorid und Carbonat die Dimension der Elementarzelle beeinflussen. Es bildeten sich hierbei Einkriställchen von etwa 1–2  $\mu\text{m}$  Länge. Sie erwiesen sich im elektronen-mikroskopischen Bild stets als einheitliche Kristallisation von stäbchenartigen Prismen, frei von Verunreinigungen oder amorphen Bestandteilen.



Abb. 18. Carbonat-Apatit-Kristalle (Hydrothermalprodukt, elektronenoptisch 30 000:1)

Die Kristallitgröße nimmt bei steigendem Carbonatgehalt stets ab:

reine Hydroxylapatitkristalle	bis 2 mm (Stäbchenlänge)
0,06 % Carbonatgehalt	0,05 mm (50 $\mu\text{m}$ )
0,7 %	0,0002 mm (0,2 $\mu\text{m}$ )
1,5 %	0,0001 mm (0,1 $\mu\text{m}$ )

Die Carbonataufnahme erreichte maximal 1,8 %  $\text{CO}_2$ , die Fluorid-aufnahme (gekoppelt) 1,3 % F. Der Wassergehalt der hydrothermal gebildeten Carbonatphosphate beträgt im Höchstfall nur 0,3 %. Die Thermoanalysen wurden bis zu 500 °C durchgeführt. Von 600 °C an erfolgt auch  $\text{CO}_2$ -Abgabe. Ebenso wie bei reinen Kristallen von Hydroxylapatit ist dies auch bei „Carbonat-Apatit“ ein Kennzeichen für einheitliche Produkte. Mineralvorkommen von Dahllit erleiden erhebliche Glühverluste (bis zu 5 % bei 500 °C, *Geiger* (1950) (30)).

Bei der Hydrothermalsynthese von reinem Hydroxylapatit werden 0,5 % Na im Apatitgitter aufgenommen. Für Carbonat-Apatite wären

infolge der Gitterstörungen und hinsichtlich des Ladungsausgleiches entsprechend größere Natriumgehalte zu erwarten. Tatsächlich steigen die Natriumwerte für die hydrothermalen Carbonat-Apatite bis zu 1,19.

Die Struktur dieser Carbonatapatitpräparate wird aus Pulveraufnahmen durch eine Elementarzelle mit  $a_0 = 9,39$ ,  $c_0 = 6,88 \text{ \AA}$  erfüllt.

Die Kombination der mikromorphologischen und chemisch-analytischen Ergebnisse sowie der Röntgenstrukturdaten ermöglicht folgende Aussagen in der „Carbonatapatitfrage“:

Die Apatitstruktur vermag bei Schmelzungs- und Hydrothermalreaktion einen kleinen Prozentsatz von Carbonat im Raumgitter aufzunehmen, maximal 1,5 bis 2%. Die Carbonataufnahme geht hierbei zwar ungefähr mit dem Carbonatangebot parallel; es stellte sich jedoch heraus, daß die Reaktion bei reproduzierten hydrothermalen Bedingungen von weiteren Faktoren (insbesondere z. B. vom Abkühlvorgang) abhängt. In der Zusammensetzung von Carbonat-Apatiten ist daher eine gewisse Variationsbreite vorauszusetzen. Im Gegensatz zu einer echten Substitution erfolgt der Carbonateinbau beim hydrothermalen Umbau des Apatitgitters unter Ausbildung von Fehlstellen. Dies ist in einem kleinen Konzentrationsbereich möglich, ohne das Kristallbindungsfeld zum Zusammenbruch zu führen. Aus IR-Aufnahmen von carbonathaltigen Apatiten folgt hierzu, daß das Bindungsfeld des Carbonats im Apatitgitter charakteristische Absorptionsbanden bedingt, welche sich von den Calcit- sowie Aragonitbanden deutlich unterscheiden (Elliott 1962) (27).

Mineralvorkommen von Dahllit u. ä. enthalten oft wesentlich mehr Carbonat (bis zu 10%); sie müssen daher neben dem in der Apatitstruktur gehaltenen Carbonat noch Calciumcarbonat in einer Separatphase enthalten, welche aber durch amorphes Calciumcarbonatphosphat zu beschreiben ist.

Die von uns dargestellten hydrothermalen Präparate mit geringem Carbonatgehalt stellen indessen Einkristalle von carbonathaltigem Apatit dar. Wie schon von Hayek et al. gezeigt wurde, sind diese Kristallite nach der Hauptachse gestreckt; es liegen also Prismen mit ausgesprochen nadelförmigem Habitus vor. Das Flächeninventar der Kristalle ist einfach: neben den Prismenflächen ( $hk0$ , insbesondere  $\{100\}$ , evtl.  $\{110\}$ ) und Endflächen  $\{001\}$  sind auch Abdachungen durch pyramidenartige Flächen  $\{101\}$ ,  $\{102\}$  zu beobachten. Die Elementarzelle carbonatsubstituierter Apatite ist eine leicht deformierte Apatitzelle, und zwar längs der  $c$ -Richtung gedehnt, während die  $a$ -Achsen verkürzt sind.

Dieses Ausmaß der Gitterdeformation ist nicht unbestritten. Bei einem durch Festkörperreaktion bei  $900^\circ\text{C}$  erhaltenen carbonathaltigen Produkt (Kristalle ohne ausgebildete Flächen, Durchmesser  $1 \mu\text{m}$ , Carbonatgehalt 2,29%) zeigte sich keine Achsenverschiebung (Simpson

1965) (103). Der Carbonatgehalt dieser Proben übersteigt allerdings die für Einkristalle angegebene Konzentrationsgrenze von  $\text{CO}_2$ . Es muß daher Carbonat in einer zweiten Phase diskutiert werden, zumal auch der Glühverlust von mehreren Prozent auf einen entsprechenden Wassergehalt hinweist.

Die hydrothermal gebildeten Carbonatapatite sind praktisch frei von Kristallwasser. Inwieweit bei Mineralvorkommen von Dahllit der Wassergehalt zur Gitteränderung beiträgt, ist in diesem Zusammenhang also ohne Belang. Aus den Analysendaten der Fluor-Carbonat-Apatitreihe folgt, daß der Eintritt dieser beiden Ionen in das Hydroxylapatitgitter unabhängig voneinander erfolgt.

Für reine Kristallisationen carbonathaltiger Hydroxyl- und Fluorapatite tritt nach den vorliegenden Beobachtungen zu den Eigenschaften der carbonatfreien Substanzen kein weiteres Unterscheidungsmerkmal. Es muß daher angenommen werden, daß zusätzliche Abweichungen bei den Eigenschaften der Minerale Dahllit (Hydroxylcarbonatapatit) und Francolith (Fluorcarbonatapatit, Fluorhydroxylcarbonatapatit) — insbesondere hinsichtlich Wassergehalt — nicht aus Eigenschaften der entsprechenden Einkristalle hervorgehen.

Die Nomenklatur der „Carbonatapatite“ ist insofern schwierig, als dem Begriff „Carbonatapatit“ nicht dieselbe Eindeutigkeit zukommt wie den Begriffen „Fluorapatit“ und „Hydroxylapatit“. Die mangelnde Substitutionsmöglichkeit hinsichtlich des Carbonats läßt im strengen Sinne nur die Bezeichnung als „carbonathaltiger Hydroxylapatit“ oder „carbonathaltiger Apatit“, bzw. „Carbonat-Apatit“ rechtfertigen.

## Zusammenfassung

Die schwerlöslichen Calciumphosphate treten in drei verschiedenen Strukturtypen — als Apatit, Whitlockit und Oktacalciumphosphat — auf. Im Zusammenhang mit biokristallographischen und mineralogischen Fragestellungen wird der kristallchemische und mikromorphologische Charakter dieser Verbindungen diskutiert. Zwischen Kristallstrukturtypen von Apatit und Oktacalciumphosphat bestehen partielle Analogien, die z. B. dem Schichtenaufbau des Oktacalciumphosphats zugrundeliegen. Dieser äußert sich oft auch mikromorphologisch durch eine feine Lamellierung.

Der Apatittyp ist zu mehreren Reihen von Substitutionsreaktionen fähig mit der Ausnahme der Umsetzung mit den zweiwertigen Ionen von Magnesium, Mangan und Eisen. Diese reagieren im Calciumphosphat-System zum Kristalltyp des Whitlockit. Die Substitutionsreaktionen

des Apatits mit Fluorid und mit Carbonat wurden im Einzelnen untersucht. Fluorid erwies sich als besonders wirksam bei Umwandlungsreaktionen von Oktacalciumphosphat zu Apatit, während das Carbonation im Oktacalciumphosphatsystem die Kristallisation stört oder verhindert. Nur in beschränktem Ausmaß ist ein kristallographisch geregelter Einbau des Carbonats in das Apatitgitter möglich.

Den Ergebnissen dieser Kristall-Untersuchungen stehen Experimente mit gefälltten Calciumphosphaten gegenüber, die deren kolloidale Eigenschaften charakterisieren. In den Beziehungen der gut kristallisierten und der minderkristallisierten Calciumphosphate wurde die Problematik, mit der die Untersuchungen in vorliegendem System verbunden sind, besonders deutlich.

## Literatur

1. *Arnold, W.*: Trans. Faraday Soc. 46, 1061 (1950).
2. *Andrès, L., J. Ivagne u. Y. Berquin*: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 2285 (1952); Chim. et Ind. 73, 531 (1955).
3. *Ball, W. F., J. F. Bonner, H. C. Hodge, H. Adler, A. R. Wreath u. R. Bell*: Ind. Engng. Chem. 17, 491 (1945).
4. *Bannister, F. A.*: Miner. Mag. 28, 29 (1947).
5. *Basset, H.*: Z. anorg. allg. Chem. 53, 34, 49 (1907).
6. *Beevers, C. A., u. D. B. McIntyre*: Mineralog. Mag. 27, 254 (1946).
7. *Belov, N. V.*: C. R. acad. sci. USSR 22, 89 (1939).
8. *Berzelius, J.*: Ann. Chem. Pharm. 53, 286 (1845).
9. *Bjerrum, N.*: Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 31, 7 (1958).
10. *Brandenberger, E., u. H. R. Schinz*: Helv. Med. Acta, Suppl. XVI (1945).
11. *Bredig, M., H. Frank u. H. Fuldner*: Z. Elektrochem. 38, 158 (1932); 39, 959 (1933).
12. *Brögger, W. C., u. H. Backström*: Ofv. Kongl. Vet. Akad. Förh. (1888).
13. *Brown, W. E., J. Lehr, J. Smith u. A. Frazier*: J. Amer. chem. Soc. 79, 5318 (1957).
14. — *J. P. Smith, J. R. Lehr u. A. W. Frazier*: Nature [London] 196, 1048 (1962).
15. *Burri, C., J. Jakob, R. L. Parker u. H. Strunz*: Schweiz. min. petr. Mitt. 15, 327 (1935).
16. *Cady, J. G., W. L. Hill, E. V. Miller u. R. M. Magness*: Amer. Min. 37, 180 (1952).
17. *Carlström, D.*: Acta radiologica, Suppl. 121 (1955).
18. *Chirvinski, V. N.*: zit. nach „Autigenic Minerals in Sedimentary Rocks“ (Ed. G. J. Teodorovich, Consultants Bureau, New York, 1961) (1907).
19. *Clark, J. S.*: Canad. J. Chem. 33, 1696 (1955).
20. *Dallemagne, M. J.*: Bull. Acad. Roy. Med. Belgique VII/I, 749 (1961).
21. — *H. Brasseur u. J. Melon*: Bull. Soc. chim. biol. 31, 425 (1949).
22. — *u. C. Fabry*: Ciba Found. Symp., Bone structure and metabolism 14 (1956).

23. *Dihn, P.*, u. *R. Klement*: Z. Elektrochem. 48, 331 (1942).
24. *Eckstein, B.*: Fortschr. Miner. 39, 330 (1961); 40, 124 (1962).
25. *Eisenberger, S., A. Lehrmann* u. *W. D. Turner*: Chem. Rev. 26, 257 (1940).
26. *Eitel, W.*: Schr. Königsberger gelehrte Ges. 1, 159 (1924).
27. *Elliott, J. C.*: Proceed. ORCA 9, 277 (1962).
28. *Ericsson, Y.*: Acta Odont. scand. 8 (1949) Suppl. 3.
29. *Frondel, C.*: Amer. Min. 26, 145 (1941). 28, 215 (1943).
30. *Geiger, Th.*: Schweiz. min. petr. Mitt. 30, 161 (1950).
31. *Glimcher, M. J.*: Rev. Phys. 31, 359 (1959).
32. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, Band 28.
33. *Gray, J. A.*: J. dent. Res. 41, 633 (1962).
34. *Groß, R.*: Festschrift Zahnärztl. Inst. Greifswald 59 (1926).
35. *Gruner, J. W.*, u. *D. McConnell*: Z. Krist. 97 A, 208 (1937).
36. *Hayek, E.*: Z. Naturforsch. 10b, 420 (1955).
37. — Anorg. Chem. 69, 149 (1957).
38. — *F. Müllner* u. *K. Koller*: Mh. Chemie 82, 959 (1951).
39. — *J. Lechleitner* u. *W. Böhler*: Angew. Chem. 67, 326 (1955).
40. — u. *W. Stadtmann*: Angew. Chem. 67, 327 (1955).
41. — u. *H. Newesely*: Mh. Chemie 89, 88 (1958).
42. — *W. Böhler, J. Lechleitner* u. *H. Petter*: Z. anorg. allg. Chem. 295, 241 (1958).
43. — *H. Newesely, W. Hassenteufel* u. *B. Krismer*: Mh. Chemie 91, 249 (1960).
44. — — — Inorganic Syntheses VII, 63 (1962).
45. *Helmcke, J.-G.*: Dtsch. Zahnärztl. Ztschr. 10, 1461 (1955).
46. — Dtsch. Zahnärztl. Ztschr. 15, 155 (1960).
47. *Hentschel, H.*: Centr.-Blatt f. Mineralogie etc. 609 (1923).
48. *Höhling, H.-J.*, u. *H. Newesely*: D. Dtsch. Zahnärztebl. 15, 706 (1961).
49. *Hodge, H. C., M. L. LeFevre* u. *W. F. Bale*: Ind. Engng. Chem. 10, 156 (1938).
50. *Hosemann, R.*: Ergebn. d. exakten Naturwiss. 24, 142 (1951).
51. *de Jong, W. F.*: Rec. trav. chim. Pays-Bas 45, 445 (1926).
52. *Jensen, A. T.*, u. *K. G. Hansen*: Experientia 13, 311 (1957).
53. — u. *S. L. Rowles*: Acta odont. scand. 15, 124; Nature [London] 179, 912 (1957).
54. *Kay, M. I., R. A. Young* u. *A. S. Posner*: Nature [London] 204, 1050 (1964).
55. *Keppler, U.*: N. Jb. Mineral., Mh. 57 (1963).
56. *Klement, R.*: Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2232 (1936).
57. — Angew. Chem. 51, 187 (1938).
58. — u. *G. Trömel*: Z. physiol. Chem. 213, 263 (1932).
59. — u. *R. Weber*: Biochem. Z. 308, 391 (1941).
60. — *F. Hüter* u. *K. Koehrer*: Z. Elektrochem. 48, 334 (1942).
61. *Knappwost, A.*: Naturwissenschaften 46, 555 (1959).
62. *Körber, F.*, u. *G. Trömel*: Z. Elektrochem. 38, 578 (1932).
63. *Kuehl, G.*, u. *W. H. Nebergall*: Z. anorg. allg. Chem. 324, 313 (1963).
64. *Kurmies, B.*: Die Phosphorsäure 13, 57 (1953).

65. *LaMer, V. K.*: J. Phys. Chem. 66, 973 (1962).
66. *Machatschki, F.*: Naturwissenschaften 27, 687 (1939).
67. *Mackay, A. L.*: Ph.D. Thesis, Univ. London (1952), Acta Crystallogr. 6, 743 (1953).
68. *Marek, J., O. Wellmann u. L. Urbanyi*: Z. physiol. Chem. 226, 3 (1934).
69. *McConnel, D.*: Amer. Min. 23, 1 (1938).
70. — Bull. Soc. Franc. Min. Christ. 75, 428 (1952).
71. — Naturwissenschaften 45, 83 (1958).
72. — Naturwissenschaften 47, 227 (1960).
73. — Min. Mag. 33, 65 (1962).
74. — u. *J. W. Gruner*: Amer. Min. 25, 157 (1940).
75. — u. *A. S. Posner*: Science 134, 213 (1961).
76. *Mehmel, M.*: Z. Kristallogr. 75, 323 (1930).
77. *Merker, L., u. H. Wondratschek*: Fortschr. Mineral. 36, 73 (1958).
78. *Mitchell, L., G. T. Faust, S. B. Hendricks u. D. S. Reynolds*: Amer. Min. 28, 356 (1943).
79. *Nacken, R.*: Centr.-Blatt f. Mineralogie etc. 545 (1912).
80. *Naray-Szabo, St.*: Z. Kristallogr. 75, 387 (1930).
81. *Neumann, W., u. M. Neumann*: Chem. Rev. 53, 1 (1953).
82. — — The chemical dynamics of bone mineral (1958).
83. *Newesely, H.*: Inaug. Diss. Univ. Innsbruck (1957).
84. — Proceed. ORCA 6, 215 (1959).
85. — Mh. Chemie 91, 1020 (1960).
86. — Die Pyramide 9, 1 (1961).
87. — Proceed. ORCA 8, 174 (1961).
88. — Proceed. ORCA 9, 293 (1962); Öst. Chem. Ztg. 63, 317 (1962);  
— u. *E. Hayek*: Experientia 19, 459 (1963).
89. — Proceed. ORCA 10, 181 (1963); Experientia 19, 620 (1963).
90. — Mh. Chemie 95, 94 (1964).
91. — Gordon Research Conf. on Dissolution and Crystallisation of Calcium Phosphates, Meriden, N.H. (1964).
92. — *P. J. Clewer u. A. L. Mackay*: Mh. Chemie 95 625 (1964).
93. *Perdok, W. G.*: Schweizer Monatsschr. Zahnheilk. 62, 269 (1952).
94. — Proceed. ORCA 2, 269 (1955).
95. *Perloff, A., u. A. S. Posner*: Science 124, 583 (1956).
96. *Posner, A. S., u. G. Duyckaerts*: Experientia 10, 424 (1954).
97. — *A. Perloff u. A. Diorio*: Acta Crystallogr. 11, 308 (1958).
98. — *J. Stutmann u. E. Lippincott*: Nature [London] 188, 486 (1960).
99. *Rathje, W.*: Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 342 (1941).
100. *Rootare, H. M., V. R. Deitz u. F. G. Carpenter*: J. Coll. Sci. 17 179 (1962).
101. *Schleede, A., W. Schmidt u. H. Kindt*: Z. Elektrochem. 38, 633 (1932).
102. — *B. Meppen u. O. B. Jörgerson*: Angew. Chem. 52, 316 (1939).
103. *Simpson, D. R.*: Amer. Min. 49, 363 (1964).
104. *Strunz, H.*: Naturwissenschaften 27, 423 (1939).
105. — Mineralogische Tabellen. Akadem. Verlagsges. Leipzig (1957).
106. — Naturwissenschaften 30, 242 (1942).
107. — *H. Freigang u. B. Contag*: N. Jb. Min. Mh. 47 (1960).
108. Theorie und Technik der Fällungskristallisation. Symposium Leipzig 1964. Angew. Chem. 77, 351 (1965).
109. *Thewlis, J., G. Glock u. M. Murray*: Trans. Faraday Soc. 35, 358 (1939).

H. Newesely

110. *Trautz, O. R.*: Ann. N. Y. Acad. Sci. 85, 145 (1960).
111. – *E. Fessenden* u. *M. C. Newton*: J. Dent. Res. 33, 687 (1954).
112. – – J. Dent. Res. 37, 78 (1958).
113. – u. *R. R. Zapanta*: Proceed. ORCA 7, 122 (1960).
114. – *J. P. LeGeros* u. *R. R. Zapanta-LeGeros*: J. Dent. Res. 43, 151 (1964).
115. *Trömel, G.*, u. *H. Möllev*: Z. anorg. allg. Chem. 206, 227 (1932).
116. – u. *W. Fix*: Arch. Eisenhüttenwesen 32, 209 (1961).
117. *Vahl, J., H.-J. Höhling* u. *R. M. Frank*: Arch. oral. Biol. 9, 315 (1964).
118. *Warrington, R.*: J. Chem. Soc. [London] 19, 296 (1866); 26, 983 (1873).
119. *Van Wazer, J. R.*: Phosphorus and its compounds I (1958), II (1961).
120. *Watson, M. L.*, u. *R. A. Robinson*: Amer. J. Anatomy 93, 25 (1953).
121. *Werner, A. G.*: Bergmänn. J. 1, 76 (1789).
122. *Wondratschek, H.*, u. *L. Merker*: Naturwissenschaften 43, 494 (1956).
123. – N. Jb. Mineral., Abh. 99, 113 (1963).

(Eingegangen am 23. Juni 1965)