NOTIZEN

Über neue Nitrosylmangan-Verbindungen

Von W. HIEBER, W. BECK und H. TENGLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der T. H. München
(Z. Naturforschg. 16 b, 68 [1961]; eingegangen am 4. November 1960)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Trinitsosylmangan-Verbindungen¹ wurden weitere Umsetzungen substituierter Mangancarbonylhalogenide mit Stickoxyd durchgeführt.

Beim Einleiten von NO-Gas in eine Benzollösung von Tetracarbonyl-monotriphenylphosphit-mangan(I)-jodid, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{J}$, das aus äquimolaren Mengen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ analog dem $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{J}^2$ erhalten wurde, lassen sich zwei verschiedene Mangannitrosyl-Verbindungen nachweisen. Sie werden als Mangan-bis-[triphenylphosphit-dinitrosyljodid, $\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}$, und als Triphenylphosphit-trinitrosylmangan, $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, identifiziert. Die dabei beobachtete Bildung von Mangan(II)-jodid legt folgenden Reaktionsverlauf nahe:

$\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}$ bildet rotbraune, bei 129° unter Zersetzung schmelzende, an der Luft für längere Zeit stabile Kristalle, die in Benzol und Chloroform gut, in Petroläther und Äthanol unlöslich sind:

$\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}$ (862,43)

Ber. Mn 6,37 C 50,13 N 3,25 P 7,18 H 3,51.

Gef. Mn 6,41 C 50,14 N 2,95 P 6,98 H 3,86.

Mol.-Gew. gef. 825 (in Benzol).

¹ W. HIEBER, W. BECK u. H. TENGLER, Z. Naturforschg. 15 b, 411 [1960].

² H. TENGLER, Diplomarbeit, T. H. München 1960.

Dipolmessungen ergeben eine Gesamtpolarisation von $P_{2\infty} = 459,7 \pm 4,9 \text{ cm}^3$ und eine Elektronenpolarisation von $D_{PE} = 224,15 \pm 1,6 \text{ cm}^3$, woraus ein Dipolmoment $\mu_D = 3,19 \pm 0,03 \text{ D}$ bzw. (mit $P_A' = 0,2 D_{PE}$) $\mu_{20\%} = 3,05 \pm 0,05 \text{ D}$ resultiert.

Die Verbindung $\text{Mn}(\text{NO})_2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}$ mit kryptonkonfiguriertem Metallatom ist diamagnetisch³. Das IR-Spektrum zeigt die zwei zu erwartenden NO-Banden bei 1754 und 1703 cm^{-1} (Lösung in CCl_4). Monomere Verbindungen ähnlichen Bautyps $\text{M}(\text{NO})_2\text{PR}_3\text{Halg}$ (Halg = Cl, Br, J), wurden neuerdings auch von Kobalt und Eisen erhalten. Während $\text{Co}(\text{NO})_2\text{PR}_3\text{Halg}$ Diamagnetismus zeigt, weist $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{PR}_3\text{Halg}$ ein magnetisches Moment entsprechend einem ungepaarten Elektron auf⁴.

Triphenylphosphittrinitrosylmangan.

$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, ist – wie $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹ – eine tiefdunkelgrüne, in Benzol und Cyclohexan gut lösliche Substanz, deren Identifizierung bisher nur IR-spektroskopisch möglich war. Die auftretenden NO-Valenzschwingungen bei 1803 und 1711 cm^{-1} stimmen in Lage und Intensität vollkommen mit neuen anderen Verbindungen dieses Typs, $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{R}$, $\text{R} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, überein. Aus dem Auftreten von jeweils nur zwei N–O-Valenzfrequenzen ($A_1 + E$) kann bei den Trinitrosylmangan-Verbindungen $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{R}$ auf eine tetraedrische Umgebung des zentralen Mn-Atoms (C_{3v}) geschlossen werden; bei planarer Struktur (C_{2v}) wären $3\nu_{N-O}$ ($2A_1 + B_1$) zu erwarten (mit R als Punktmasse). Über diese sowie andersartig substituierte Mangannitrosyl-Verbindungen wird demnächst ausführlicher berichtet.

³ Nach Messungen von Dipl.-Chem. R. KRAMOLOWSKY.

⁴ Nach noch unveröffentlichten Versuchen von K. HEINICKE u. R. KRAMOLOWSKY.

Über einen Zusammenhang zwischen dem Verlust des innerkristallinen Quellungsvermögens beim Erhitzen und dem Schichtaufbau bei glimmerartigen Schichtsilikaten

Von ARMIN WEISS und G. KOCH

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische
Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 16 b, 68–69 [1961]; eingegangen am 25. Oktober 1960)

HOFMANN und Mitarb.¹ haben darauf hingewiesen, daß durch Erhitzen von Montmorillonit die Fähigkeit zum Kationenaustausch und zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung je nach der Art der austauschfähig

gebundenen Kationen recht unterschiedlich beeinflußt wird. Als besonders wärmeempfindlich wurden die Lithium-Verbindungen beschrieben. GREENE-KELLEY hat diese Ergebnisse bestätigt und als mögliche Ursache für die Sonderstellung der Lithium-Verbindungen die Diffusion der kleinen Li-Ionen von Gitterplätzen zwischen den Silikatschichten in Oktaederlücken innerhalb der Silikatschichten angegeben².

¹ U. HOFMANN u. J. ENDELL, Angew. Chem. Beih. 35, 10 [1939]; U. HOFMANN u. R. KLEMEN, Z. anorg. allg. Chem. 262, 95 [1950]; U. HOFMANN, R. FAHN u. A. WEISS, Kolloid-Z. 151, 97 [1957].

² R. GREENE-KELLEY, Clay Min. Bull. 2, 52 [1953]; J. phys. Chem. 59, 1151 [1951].