

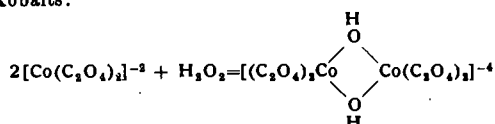
# Internationale Konferenz über Koordinationsverbindungen

Amsterdam, 28. April bis 8. Mai 1955

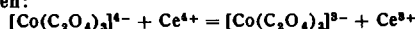
Aus den Vorträgen:

ARTHUR W. ADAMSON, Los Angeles: *Atom transfer and electron exchange processes with Cobalt complexes.*

Bei der Untersuchung mehrerer Redox-Reaktionen an Kobalt-Komplexen konnten die gesamten Erscheinungen in zwei große Gruppen zusammengefaßt werden. Bei der ersten Gruppe scheint die Oxydation durch direkte Addition des oxydierend wirkenden Atoms (z. B. Brom) oder der entspr. Atomgruppe an die Kobalt(II)-Komplexe zu verlaufen. So führt der Umsatz von Pentacyano-kobaltat-(II) mit Brom zu Monobromo-pentacyano-kobaltat-(III) oder die Oxydation des Dioxalatokobaltats(II) mit Wasserstoffperoxyd zum entsprechenden Diol-Komplex des dreiwertigen Kobalts:



Zur zweiten Gruppe gehören Reaktionen, die Elektronenübergänge darstellen. So können die beiden genannten Komplexe des zweiwertigen Kobalts mit Hexacyano-ferrat(III)- oder Cer(IV)-Salzen zu den entspr. Komplexen des dreiwertigen Kobalts oxydiert werden:



Die Reaktionen des Typus I verlaufen schneller als jene des Typus II. Das in den Komplexen befindliche Kobalt tauscht mit Kobalt in Komplexen gleicher Liganden, aber anderer Wertigkeitsstufen aus.

Aussprache:

G. Schwarzenbach, Zürich: Können die oben formulierten Diol-Komplexe nicht auch trimer sein? Vortr.: Diese Möglichkeit ist nicht auszuschließen.

R. G. WILKINS und D. S. POPPLEWELL, Sheffield: *The exchange of  $^{14}\text{C}$  ethylene-diamine with metal-ethylenediamine complexes.*

In wäßriger Lösung wurde der Austausch von  $^{14}\text{C}$ -Äthylendiamin mit verschiedenen Metall-Äthylendiamin-Komplexen untersucht. Der Äthylendiamin-Komplex des Chrom(III) tauscht nur sehr langsam aus; das Tri-äthylendiamin-kobalt(III)-Ion tauscht selbst bei 95 °C nur sehr langsam aus, so daß bei  $p_{\text{H}} \sim 6$  und  $\sim 12$  nach 6 h noch kein Austausch zu beobachten ist. Beim Diäthylendiamin-gold(III)-Ion ist die Reaktion bei 25 °C meßbar langsam; bei  $p_{\text{H}} \sim 1$  beträgt die Halbwertszeit 2 h. Im Gegensatz hierzu tauschen selbst bei 0 °C und  $p_{\text{H}} \sim 11$  die Ionen des Triäthylendiamin-zink(II), Diäthylendiamin-kupfer(II), Diäthylendiamin-quecksilber(II) und Triäthylendiamin-nickel(II) mit einer Halbwertszeit von 5 sec. schnell aus.

J. A. A. KETELAAR, Amsterdam: *Collision complexes.*

In den UR-Absorptionsspektren von Gemischen komprimierter Gase, z. B. Kohlendioxyd mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff konnten neue Banden beobachtet werden, die gleichzeitigen Übergängen in beiden Molekeln entsprechen. Die Ursache dieser Übergänge ist in der Bildung von Kollisionskomplexen zu suchen; d. h. Molekelpaare befinden sich im Bereich erheblicher Wechselwirkung. Die Theorie der Übergänge in diesen Kollisionskomplexen sagt nun das Auftreten nicht nur von additiven Banden ( $\nu_1 + \nu_2$ ), sondern auch von Differenzbanden ( $\nu_1 - \nu_2$ ) voraus. Die analogen Erscheinungen sind im Raman-Effekt in Form von Stokes- und Antistokes-Linien bekannt. Beide Typen konnten in flüssigen Gemischen von Schwefelkohlenstoff mit Brom und Jod beobachtet werden.

E. d'OR, Lüttich: *Etude des complexes moléculaires halogènes-substances organiques par spectrométrie infrarouge.*

Neue UR-Absorptionsspektren sollten Wechselwirkungen zwischen Halogenen, insbes. Chlor und Brom einerseits und organischen Substanzen andererseits klären. Unter der Annahme der Mulliken'schen Theorie der Ladungsverschiebungen von der organischen Substanz gegen das Halogen, müßte ein solcher Vorgang im Halogen eine elektrische Asymmetrie erzeugen, die als elektrisches Moment parallel zur Verbindungslinie der beiden Kerne auch eine UR-Absorption verursachen müßte. Tatsächlich zeigte das UR-Absorptionsspektrum von Lösungen des Chlors oder Broms in Benzol eine Absorptionsbande, die der Halogenmolekel zuzuordnen ist.

A. BIER, Rotterdam: *Complexes of aromatic nitrocompounds.*

Durch Messung von Gleichgewichtskonstanten verschiedener Molekelverbindungen des s-Trinitrobenzols in Chloroform zur Feststellung der Enthalpie- und Entropiewerte der Komplexbildung und durch Messung der ultravioletten und sichtbaren Spektren konnten verschiedene Komplexe wahrscheinlich gemacht werden. So scheinen Nitrobenzole Komplexe mit Hydroxylionen, Alkoholat- und Bisulfitionen und mit aliphatischen Aminen zu bilden.

W. L. GROENEVELD, Leiden: *Contributions to the complex formation with polyvalent chlorides and oxychlorides.*

Sind an Komplexbildungen zwei mehrwertige Chloride beteiligt, so muß eines dieser Chloride entweder Phosphorpentachlorid, Schwefeltetrachlorid, Selentetrachlorid oder Tellurtetrachlorid sein. Allgemein wird die Theorie akzeptiert, daß die oben genannten Chloride als Chlorionen-Donator fungieren können, wie z. B. das  $\text{PCl}_5$  nach:



Von Komplexen der allgemeinen Formel  $\text{M}^{+1}\text{M}^{+5}\text{Cl}_9$  war bisher nur Rubidiumhexachloroantimonat(V) bekannt. Es gelang, diese Gruppe zu erweitern, wobei als  $\text{M}^{+1}$  das  $(\text{PCl}_4)^+$  eingeführt wurde. Auch zahlreiche Oxychloride, z. B. Phosphoroxychlorid, Chromylchlorid, Vanadinoxychlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Selenoxychlorid wurden auf ihre Komplexbildungstendenz mit Phosphorpentachlorid, Antimonpentachlorid, Titanpentachlorid, Zinnpentachlorid und Bortrichlorid untersucht. So bildet z. B. Phosphorpentachlorid mit Chromylchlorid einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{PCl}_4^+ (\text{CrO}_2\text{Cl}_2)^-$ , während Sulfurylchlorid, Thionylchlorid und Vanadin(V)-oxychlorid mit Zinnpentachlorid und Bortrichlorid keine Komplexe bilden.

V. GUTMANN, Wien: *Komplexbildung in Phosphoroxychlorid.*

Die geringe Eigenleitfähigkeit des Phosphoroxychlorids beruht auf der Eigendissoziation nach  $\text{POCl}_3 = \text{POCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ . Zahlreiche Salze, die das Phosphoroxychlorid-Kation enthalten, sind bekannt. Seine Existenz konnte sowohl durch das chemische Verhalten der elektrolytisch dissoziierten Lösungen dieser Salze in Phosphoroxychlorid als auch durch Überführungsmessungen und Raman-spektrographische Untersuchungen bewiesen werden. Um Aufschluß über den Bau des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions zu gewinnen, wurden an festem  $\text{POCl}_2^+\text{SbCl}_6^-$  Raman-spektrographische Untersuchungen angestellt, die zunächst die dem Antimonhexachlorid-Anion typischen Linien erkennen ließen. Das Kation stellt wahrscheinlich eine flache Pyramide dar und ist als die einer Tetraederecke beraubte Phosphoroxychlorid-Molekel auffaßbar. Hierin ist auch eine Erklärung für die hohe Überföhrungszahl dieses Ions zu finden, da hierdurch Chloridionen-Übergänge ermöglicht werden. Die hohe Beweglichkeit des  $\text{POCl}_2^+$ -Ions ist also auf eine Chlor-Ionenwanderung rückföhrbar, wie sie ähnlich von den Wasserstoff-Ionen im Wasser bekannt ist.

H. GERDING, Amsterdam: *The application of Raman spectroscopy in the determination of structures of some complex compounds.*

Mittels Raman-Spektren wurden die Komplexe des Aluminiumchlorids mit Nitrosylchlorid, Selentetrachlorid und Ammoniak untersucht.  $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$  hat eine Struktur, die zwischen  $\text{NO}^+\text{AlCl}_4^-$  und  $\text{NOCl} \cdots \text{AlCl}_3$  liegt. Ähnliche Ergebnisse wurden wahrscheinlich gemacht für die Verbindungen  $\text{SeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  und  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ . Diese Verbindungen zeigen Raman-Spektren, die auf eine ionische Struktur, nämlich  $\text{SeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$  bzw.  $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$  hindeuten. In der Verbindung  $\text{AlCl}_3\text{NH}_3$  besteht eine kovalente Bindung zwischen Aluminium und Stickstoff. In dem  $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SO}_2$  und  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{SO}_2$  machen vorläufige Ergebnisse die Existenz der Ionen  $\text{SeCl}_3^+$  und  $\text{TeCl}_3^+$  wahrscheinlich.

F. J. C. ROSSOTTI, Stockholm: *The solvent extraction of the indiumhalides.*

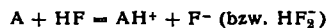
Trotz eventuell zusätzlicher Komplikationen ist die Extraktion von Komplexen mit anorganischen Liganden grundsätzlich in der gleichen Weise möglich, wie die der Komplexe mit organischen Liganden. Beim Indium eignen sich hierzu vornehmlich der hydratisierte Acido-Komplex  $\text{HInX}_4$ , aq. aus halogenwasserstoffsaurer Lösung, aber auch das Trichlorid und Verbindungen wie  $\text{NaInX}_4$  sind aus Lösungen geringerer Acidität extrahierbar.

D. DRYSEN, Stockholm: *The influence of the structure of chelative agents on the stability and distribution constants of Thorium complexes.*

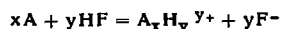
Chelate bildende Substanzen mit Thorium sind: Oxime und deren Derivate, Acetylaceton, Tropolon, Cupferron, 1-Nitroso-2-naphthol und 2-Nitroso-1-naphthol.

I. R. E. L. MACKOR, Amsterdam: *The proton complexes of pyrene in HF.*

Aromaten, insbes. aber kondensierte Ringsysteme zeigen basische Eigenschaften. Löst man solche Verbindungen in wasserfreier Flußsäure, so kann die Reaktion im allgemeinen durch die Gleichung:



beschrieben werden. Während damit das Verhalten der meisten Aromaten quantitativ beschrieben werden kann, bilden andere hingegen Komplexe nach der allgemeinen Gleichung:



Die Untersuchung des Pyrens zeigt nun, daß in konzentrierten Lösungen ein Komplex des Pyrens sich durch besondere Stabilität auszeichnet, in dem das Verhältnis von Pyren zu Flußsäure wie 6:2 ist.

J. SCHUYER, Geleen: *Complexes of coal.*

In der Kohle sind erhebliche Anteile aus aromatischen Strukturelementen zusammengesetzt, die zwischen 20 und 100 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Einheiten besitzen einen lamellenartigen Charakter. Die Lamellen zeigen eine starke Tendenz, sich unter Zusammenballung zu größeren Aggregaten zusammenzulagern; diese Erscheinung findet ihren äußeren Ausdruck in der Bildung von Kristalliten. Dabei ist anzunehmen, daß die zwischen den Lamellen bestehende Bindungsenergie in diesen Kristalliten sehr groß ist, sogar höher als die Energie der kovalenten C-C-Bindung. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt man an, daß eine Ladungsverschiebung zwischen den Lamellen innerhalb eines Kristallites stattfindet. Die Verschiebung mag so vor sich gehen, daß die Lamellen sowohl als Elektronendonator wie auch als Elektronenakzeptor zu fungieren imstande sind. So ist auch erklärlich, daß Anthrazit sich wie ein echter Halbleiter verhält. Diese Ladungsverschiebung gibt sich auch physikalisch an den optischen Eigenschaften wie Lichtbrechung und Absorption zu erkennen.

D. S. PAYNE, Glasgow: *Phosphoryl-metalhalide complexes.*

Es wird vorgeschlagen, bei den Komplexverbindungen des Phosphoroxychlorids mit Metallhalogeniden, besonders aber mit Zinn-tetrachlorid und Titan-tetrachlorid eine koordinative Bindung zwischen dem Sauerstoff des Phosphoroxychlorids und dem Metallatom anzunehmen. Die Messung der Dissoziationsgleichgewichte des Molvolumens der Hydrolysenwärme und anderer physikalischer Werte unterstützen die Annahme einer Koordinationsbindung. Die Existenz einfacher Molekeln wie z. B.  $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$  in der Gasphase konnte nachgewiesen werden.

J. LEWIS und D. B. SOWERBY, Sheffield: *The nature of some nitrosylchloride addition complexes.*

Untersucht wurden einige Nitrosylchlorid-Additionsverbindungen metallischer und nichtmetallischer Chloride. Dabei wurde vorzugsweise mit markierten (radioaktiven) Chloriden gearbeitet. Es konnte festgestellt werden, daß selbst bei Bildung wenig beständiger Nitrosylchlorid-Metallchloridkomplexe, wie z. B. mit Zinkchlorid, ein schneller Austausch mit dem damit verbundenen Nitrosylchlorid stattfindet. Dieser in Nitrosylchlorid jedoch unlösliche Komplex tauscht mit dem flüssigen Nitrosylchlorid in heterogener Reaktion nur langsam aus. Ein schneller Austausch findet statt, wenn es sich um stark dissoziierte Komplexe handelt wie z. B. beim  $AsCl_3 \cdot 2NOCl$ . Die Stabilität der Komplexe wurde konduktometrisch und spektroskopisch sowohl in Nitrosylchlorid wie auch in anderen Lösungsmitteln gemessen.

C. C. ADDISON, Nottingham: *Molecular complexes of dinitrogen tetroxide.*

Distickstofftetroxyd bildet Additionsverbindungen mit zahlreichen organischen Verbindungen wie Aminen, Nitrosaminen, Nitrilen, Äthern, Thioäthern, Estern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren usw. Eine besondere Gruppe bilden hierbei jene Koordinationsverbindungen, in denen das Verhältnis von organischer Gruppe zu Distickstofftetroxyd wie 1:1 und wie 2:1 ist. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen, die dem  $NO^+$  gegenüber als Flüssigkeiten auftreten. Es entstehen Verbindungen des allgemeinen Typus  $(R-NO^+)NO_2^-$  und  $(R_2-NO^+)NO_2^-$ .

T. V. HEALY und H. A. C. MCKAY, Harwell: *Complexes between tributylphosphate and inorganic nitrates.*

Zahlreiche anorganische Nitrats lösen sich leicht in Tributylphosphat, wobei sie mit den Molekeln des Lösungsmittels Komplexe bilden. Bekannt ist das mit zwei Molekeln Tributylphosphat kristallisierende Uranyl(VI)-nitrat, das einen scharfen Schmelzpunkt von  $-6^\circ C$  besitzt. Die Lösung dieser Verbindung in Tributylphosphat ist nur schwach ionisiert. Weitere Verbindungen zwischen Uranylnitrat und Tributylphosphat scheinen nicht zu bestehen.

Es wurde eine Methode entwickelt, um die Anzahl der Tributylphosphat-Molekeln zu bestimmen, die mit einem anorganischen Nitrat definierte Verbindungen bilden. Dazu wurde das Verteilungsgleichgewicht zwischen dem Tributylphosphat und Wasser bestimmt. Während die wäßrige Phase in ihrer Zusammensetzung konstant gehalten wird, verdünnt man die Tributylphosphat-Phase mit einem inerten, organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol. Die Verteilungsgleichgewichte einer kleinen Substanzmenge des in Frage stehenden anorganischen Nitrats zwischen den beiden Phasen werden nun in einer Serie verschiedener Verdünnungen gemessen. Bei hohen Verdünnungen ist dann das Grenzwertgesetz erfüllt, das besagt, daß der Verteilungskoeffizient proportional der n-ten Potenz der Tributylphosphat-Konzentration ist. Der Exponent n aber ist gleich der Anzahl der Tributylphosphat-Molekeln des Komplexes. Die Untersuchung verschiedener Nitrats ergab nun, daß die Koordinationszahl des metallischen Zentralatoms im allgemeinen 6 ist; bei den Alkalimetallnitraten ist die Koordinationszahl wahrscheinlich niedriger. Eine weitere Ausnahme macht die Salpetersäure, die den Komplex  $HNO_3 \cdot (C_4H_9O)_3P=O$  bildet. Die Trinitrate des Yttriums und des Cers befolgen jedoch die allgemeine Regel unter Bildung von Komplexen mit je drei Molekeln Tributylphosphat, ebenso wie die Tetranitrats des Zirkons, Cers, Thoriums, Neptuniums und Plutoniums sowie die Dinitrate des Uranyl(VI)-, Neptunyl(VI)- und Plutonyl(VI)-Ions unter Bindung von zwei Molekeln Tributylphosphat.

A. E. MARTELL, Zürich: *Thermodynamic changes associated with the interaction of metal ions with ethylene diamine tetraacetate and nitrilotriacetate.*

Durch EMK-Messungen in einer Zelle mit einer Platin-Wasserstoffelektrode und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode konnten durch Extrapolierung der erhaltenen Werte in unendliche Verdünnung die thermodynamischen Dissoziationskonstanten und Metallehelatstabilitätskonstanten für Äthylendiamin-tetraessigsäure und Nitrilo-triessigsäure bestimmt werden. Die daraus ermittelten Werte für die Änderung der Enthalpie und Entropie bei der Komplexbildung zeigten, daß die Änderungen der Entropie in allen Fällen bedeutend größer als die Enthalpieänderungen waren. Zur Bestimmung der thermodynamischen Erdalkali-Chelatstabilität wurden Pufferlösungen verwandt, die das Metallchlorid, ein Alkalimetallsalz der Liganden und ein saures Salz der Liganden enthielten.

H. B. JONASSEN, S. CANTOR und A. R. TARSEY, New Orleans: *Complexes of lower oxydation states of Tungsten.*

Durch Kochen am Rückfluß unter wasserfreien Bedingungen und unter Luftausschluß gelingt es, mit Pyridin, Anilin oder Butylamin drei Chlor-Ionen aus  $W_2Cl_6^{-3}$  abzuspalten, wobei sich dann  $W_2Cl_6(C_5H_5N)_3$ ,  $W_2Cl_6(C_6H_5NH_2)_3$  und  $W_2Cl_6(C_4H_9NH_2)_3$  bilden. Durch Analysen, Äquivalentgewichtbestimmungen und UR-Absorptionsspektren konnte bewiesen werden, daß die räumliche Konfiguration der neuen Komplexe dieselbe ist, wie in dem ursprünglichen  $W_2Cl_6^{-3}$ -Ion. Die Komplexe bilden mit Aminen Solvate.

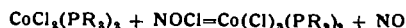
F. BASALO und W. R. MATOUSH, Evanston: *Resolution and synthesis of an optically active fluorocomplex.*

Die Rolle der Fluor-Ionen bei Komplexbildungen ist aus Gründen der Untersuchungen der Bindungsart in Koordinationsverbindungen von besonderem Interesse. Es gelang, mit l-Dibenzoylweinsäure den Komplex cis-Difluor-diäthylendiamin-kobalt(III) wieder in Lösung zu bringen; damit ist erstmals ein Komplex der koordinativen Fluor enthält, wieder gelöst worden. Cis-Difluor-diäthylendiamin-kobalt(III) und cis-Monofluor-monoamino-diäthylendiamin-kobalt(III) wurde in aktiver Form aus dem entspr. optisch aktiven Chlor-Komplex hergestellt.

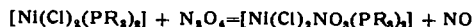
K. A. JENSEN, Kopenhagen: *On the reaction products of nitrosylhalides and coordination compounds of Ni, Co and Pt.*

Beim Umsatz von Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid mit Nickel-Komplexen der allgemeinen Formel:  $Ni(Hal)_2(PR_3)_2$  wird ebenso wie bei den entspr. Verbindungen des Kobalts unter Entwicklung von Stickstoffmonoxyd das Zentralatom zur dreiwertigen Stufe unter gleichzeitiger Addition des aus dem Nitrosylhalogenid

stammenden Halogens oxydiert. Im Falle des Nickels entsteht dabei  $\text{Ni}(\text{Hal})_2(\text{PR}_3)_2$  bzw. für Kobalt die analoge Verbindung, gemäß:



Diese dreiwertigen Nickel-Verbindungen sind auch durch Oxydation des zweiwertigen Nickel-Komplexes mit Brom darstellbar; jedoch verläuft der Umsatz mit Nitrosylhalogeniden weniger heftig und erlaubt zudem die Darstellung der Chloride. Die Komplexe des zweiwertigen Kobalts der genannten Art lassen sich mit Halogen nicht zu den entspr. dreiwertigen Kobalt-Verbindungen oxydieren. Vielmehr tritt hierbei eine Oxydation der Phosphine ein. Der Umsatz mit Distickstofftetroxyd verläuft in gleicher Weise wie die Reaktion mit Nitrosylhalogeniden. Hierbei werden unter Entwicklung von Stickstoffmonoxyd die oben bezeichneten Komplexe des Nickels und Kobalts zu den entspr. trivalenten Dihalogeno-mononitrat-Komplexen oxydiert, nach:



Die Umsätze gelingen auch mit analogen Arsenen. Im Gegensatz hierzu reagiert  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$  mit Nitrosylchlorid unter Bildung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  mit koordinativ sechswertigem Platin.

**L. MALATESTA**, Mailand: *Complexes of zerovalent Palladium*.

Es gelang die Darstellung des Diisonitrilo-palladium-0,  $\text{Pd}(\text{CNR})_2$ , in welchem das Metall die formale Oxydationsstufe 0 besitzt. Der organische Rest R kann sowohl Phenyl, Toly, als auch p-Anisyl bedeuten. Die schwarze kristalline, an der Luft stabile Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Nitrobenzol und Pyridin, in denen sie sich unter Zersetzung löst. Die Substanz unterscheidet sich deutlich von den ebenfalls 0-wertigen Tetraisonitrilnickel und Hexaisionitrilchrom, was wahrscheinlich auf die polymere Struktur der Palladium-Verbindung zurückzuführen ist. Es wurde eine hochpolymere Molekel vorgeschlagen, die aus einer Kette von Palladium-Atomen besteht (Palladium-Palladium-Bindung), wobei jedes Palladium-Atom 2 CNR-Gruppen trägt.

**A. SACCO**, Mailand: *Hexa-isonitrilmanganese(I)salts*.

Es gelang die Darstellung des Hexaisionitrilmangan(I) in Form seines Jodids und seines Perjodids durch Umsatz aromatischer Isonitrile mit Mangan(II)-jodid in alkoholischer Lösung. Beide Komplexe kristallisieren sehr leicht und sind sowohl in Lösung als auch in Substanz gegenüber Luft stabil. Die Verbindungen sind diamagnetisch. Die Reaktion des Perjodids



ist reversibel und kann durch alle Jod reduzierende Verbindungen wie Sulfid und Thiosulfat völlig nach rechts verlagert werden. Durch doppelten Umsatz des Hexaisionitrilmangan(I)-jodids kann daraus das ebenso stabile und diamagnetische Perchlorat, Chlorat, Bromid, Chlorid, Hydroxyd, Bortetrafluorid, Bortetra-phenyl und Phosphorhexafluorid gebildet werden. Ihr Salzcharakter konnte durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden.

**J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI**, Welwyn: *Directing effects in inorganic substitution reactions*.

Die Substitutionsreaktionen an den ebenen, quadratischen Komplexen des zweiwertigen Platins sind in mancher Beziehung mit den Substitutionen am Benzolkern vergleichbar. Auch hier dirigieren bereits in dem Komplex anwesende Gruppen neu eintretende Liganden in cis- oder trans-Stellung. Ammoniak und Amine veranlassen die neu eintretenden Gruppen, sich in cis-Stellung zu begeben, während Äthylen in trans-Stellung dirigiert. UR-spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen der allgemeinen Formel:



worin  $\text{M} = \text{P, As, Sb, S, Se, Te, P(OR)}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  und Piperidin auch durch p-Toluidin ersetzt werden kann, zeigen, daß die in trans-Stellung dirigierenden Effekte nicht etwa in Form der Lockerung der trans-Bindungsfunktionen wirksam werden. Das Donorvermögen der oben angeführten Donoratome kann in der Reihenfolge ihrer Elektronegativitäten in erster Näherung beschrieben werden. Es erscheint nun wahrscheinlich, daß eine Substitution in cis-Position zu der dirigierenden Gruppe dann eintritt, wenn der Ligand die Bindungselektronen in der Ligand-Metall- $\sigma$ -Bindung zurückhält. Andererseits dirigiert der Ligand in einer Ligand-Metall-Bindung, die einen gewissen Doppelbindungscharakter hat, also im Falle der  $\pi$ -Elektronenbindung, den Substituenten in trans-Stellung.

**R. S. NYHOLM**, London: *Some new stereochemical arrangements of uni- and tervalent gold*.

In den bisher bekannten Komplexen des positiv einwertigen Goldes zeigte das Zentralatom die Koordinationszahl 2, wobei die beiden Liganden so angeordnet waren, daß sie mit dem Zentralatom auf einer Achse lagen. Es gelang nun die Darstellung von Diarsin-Komplexen des einwertigen Goldes, in denen dieses die Koordinationszahl 4 aufweist. Es handelt sich um Komplexe der allgemeinen Formel  $[\text{Au}(\text{Diarsin})_2]\text{X}$ , wobei X ein Halogen-Ion oder ein Perchlorat-Ion sein kann. Diese Komplexe sind isomorph mit den Komplexen des einwertigen Kupfers. Da man von diesen annimmt, daß die Liganden tetraedrisch um das Zentralatom geordnet sind, wird für die entspr. Komplexe des einwertigen Goldes eine ebensolche Struktur angenommen. Die Auffassung von der Möglichkeit einer tetraedrischen Gold(I)-Verbindung findet eine weitere Stütze in der Existenz des tetraedrisch koordinierten Gold(I)-jodids. Vom dreiwertigen Gold sind praktisch nur die quadratisch koordinierten Komplexe, also Komplexe mit der Koordinationszahl 4 bekannt. Es gelang nun durch Oxydation der anfangs erwähnten Diarsin-Komplexe des einwertigen Goldes die Darstellung von Komplexen des dreiwertigen Goldes, in denen dieses 6 kovalente Bindungen betätigt. Diesen Komplexen ist im Falle von 5 Kovalenzen die allgemeine Formel  $[\text{Au}(\text{Diarsin})_2\text{X}]^+$  und für 6 kovalente Bindungen jedoch  $[\text{Au}(\text{Diarsin})_2\text{X}_2]^+$  zuzuordnen. X kann hier durch ein Halogen-Ion ersetzt werden. Der Beweis für die 5 und 6 Kovalenzen konnte durch die Analysen, spektralphotometrische Messungen, durch Messung der Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität, potentiometrische Titrationen und bei den Komplexen mit 6 Kovalenzen durch Röntgenuntersuchungen erbracht werden. So konnte bei den Komplexen mit 6 Kovalenzen festgestellt werden, daß die Liganden einen Oktaeder bilden, wobei die Halogenatome in trans-Stellung zueinander sitzen. Von den dreiwertigen Ionen des Mangans, Kobalts, Nickels und Eisens sind ebenfalls Diarsindihalogen-Komplexe vom Typus  $[\text{Me}(\text{Diarsin})_2\text{X}_2]^+$  bekannt mit ebenfalls oktaedrischer Anordnung der Liganden. Auch hier befinden sich die beiden Halogene in trans-Stellung zueinander.

**R. HOPPE**, Münster: *Neuere Untersuchungen über Fluor-Komplexe*.

Es gelang die Darstellung einiger bisher unbekannter Alkali- und Bariumfluorometallate. Bei der Darstellung der Alkalisalze hat sich auch weiterhin die von *Klemm* und *Huss* ausgearbeitete Methode von Gemischen geeigneter binärer Salze (z. B.  $\text{KCl} + \text{AgNO}_3$ ) bewährt. Zur Darstellung reiner Präparate jedoch, insbes. für magnetische Untersuchungen ergab die Fluorierung von Komplexsalzen entspr. Zusammensetzung günstigere Ergebnisse. Für die Darstellung der Bariumfluorometallate erwies sich die zweite Methode als die brauchbarere. Diese Erscheinung ist so zu erklären, daß bei der Fluorierung von Alkalisalzen primär die sehr aktiven Alkalifluoride  $\text{MeF}_x$  ( $1 < x < 3$ ) gebildet werden, während beim Barium indessen das hochschmelzende, reaktionsträge  $\text{BaF}_2$  entsteht. Jedoch läßt sich die Darstellung der Bariumfluorometallate auch nach der Methode von *Klemm* und *Huss* erzwingen durch Anwendung höchster Temperaturen und langer Reaktionszeiten. Die erhaltenen Produkte wurden magnetoochemisch, röntgenographisch und analytisch untersucht. Unter anderem wurde dargestellt Dikalium-hexafluorovanadat(IV), Dicaesium-hexafluorokobaltat(IV), Kalium- und Caesium-tetrafluoroargentat(III). Dabei konnte röntgenographisch bewiesen werden, daß Präparate der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{AgF}_6$  keine Verbindungen des vierwertigen Silbers sind, sondern aus Gemischen von Kalium-tetrafluoroargentat(III) und Kaliumfluorid bestehen. Ferner wurden dargestellt die Dikalium-dirubidium- und Dicaesium-Komplexe der Hexafluoride des vierwertigen Zinns und Bleis, die Bariumsalze der Hexafluoride des vierwertigen Mangans, Platins, Zinns und Bleis, und der Pentafluoride des dreiwertigen Silbers und Nickels. Zuletzt konnte noch das Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumsalz des Hexafluoromanganats(IV) dargestellt werden.

**R. D. PEACOCK**, London: *Some complex fluorides of Ruthenium*.

Bisher waren nur wenig Fluor-Komplexe der Platinmetalle bekannt von Ruthenium nur das binäre Pentafluorid  $\text{RuF}_5$ . Es konnten nur Fluorkomplexe des fünfwertigen Rutheniums durch Reaktion von Bromtrifluorid mit metallischem Ruthenium in Anwesenheit des entspr. Metallchlorids dargestellt werden. So führt der Umsatz von  $\text{BF}_3 + \text{Ru} + \text{KCl}$  zum  $\text{KRuF}_6$ . In wässriger Lösung sind die Fluor-Komplexe des fünfwertigen Rutheniums nicht beständig und werden zum vierwertigen Ruthenium reduziert. Das Kalium-hexafluoro-ruthenat(V) geht in das Dikalium-hexafluoro-ruthenat(IV) über. Das Hexafluoro-ruthenat(IV) ist gegenüber Wasser ausreichend beständig, wird jedoch durch Salzsäure zersetzt, wobei quantitativ das Hexachloro-ruthenat(IV) entsteht.

PH. GEORGE, G. I. H. HANANIA und D. H. IRVINE, Cambridge: *On the partial molar entropies of complex ions and their conjugate acids in aqueous solution.*

Es wird gezeigt, daß die partielle molare Entropie,  $\bar{S}^\circ$  von vielen Komplexionen in wäßriger Lösung durch die empirische Gleichung beschrieben werden kann:

$$\bar{S}^\circ = A - BZ + Cn$$

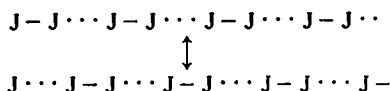
Dabei bedeutet Z den numerischen Wert für die Ladung des Ions, n gibt die Zahl der Liganden an, die mit dem Zentralatom verbunden sind, A, B, und C sind strukturbedingte Parameter. C gibt den Anteil an  $\bar{S}^\circ$  pro Ligand an und beträgt etwa 0,9  $\bar{S}^\circ_{\text{Lig}}$  für Liganden wie Ammoniak und Amine. B beschreibt die Änderung von  $\bar{S}^\circ$  für jede Änderung um eine Einheit bezüglich der Ladung des Ions und besitzt hohe Werte für kleine Liganden wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , Cyanid, aber sehr kleine Werte für große organische Liganden, wie Dipyridyl, welche das Zentralatom abschirmen. Der Parameter A ist eine Funktion sowohl der Größe des Komplexes als auch des Einflusses der Struktur des Komplexes auf die Struktur des flüssigen Wassers in seiner Nachbarschaft.

R. P. BELL und M. H. PANCKHURST, Oxford: *The incomplete dissociation of thalliumhydroxyde.*

Den einwertigen Ionen des Thalliums und Silbers ist die Bildung starker Komplexe mit einwertigen Anionen gemeinsam. Die Messung der Löslichkeiten und Leitfähigkeiten und reaktionskinetische Betrachtungen legen die Annahme nahe, daß Thallium(I)-hydroxyd nur unvollständig dissoziiert ist. Die thermodynamische Dissoziationskonstante ist 0,15. Auch die Untersuchungen der Einwirkungen des Thallium(I)-Ions auf die Geschwindigkeit der schnellen Reaktion zwischen Nitroäthan und Hydroxyl-Ionen bestätigen diesen Wert unter der Annahme, daß Thalliumhydroxyd nicht reagiert. UV-Absorptionsspektren von Lösungen, die Thallium(I)-Ionen und Hydroxyl-Ionen enthalten stimmen mit diesen Ergebnissen überein.

F. CRAMER, Heidelberg: *Einschlußverbindungen der Cyclodextrine unter besonderer Berücksichtigung der blauen Jod-Verbindungen.*

Cyclodextrine bilden u. a. mit Chlor, Brom und Jod Einschlußverbindungen. Es läßt sich zeigen, daß Jod in Einschlußröhren Ketten folgender Struktur ausbilden kann:



Die Ausbildung der Struktur  $\text{J}_n$  ist jedoch nur in ganz bestimmten Fällen möglich, nämlich wenn das umgebende Gitter

- 1.) Kanäle bildet;
- 2.) Elektronen zur obigen Resonanzstruktur beiträgt.

Zahlreiche Cumarine und Flavon-Derivate bilden mit Jod kristallisierte, blaue Komplexe. Bei manchen von ihnen lassen sich unabhängige Jod-Ketten röntgenographisch nachweisen, bei anderen wiederum bilden Jod und Wirtsmolekel eine kristallographische Einheit. Eine Zwischenstellung nimmt das Benzonitril-Jod-Addukt ein. Die eindimensionalen Jod-Ketten zeigen Anzeichen einer dreidimensionalen Ordnung. Die energetische Wechselwirkung zwischen Jod und Einschlußgitter ähnelt dem Benzol-Jod-Komplex von Mulliken. Das Einschlußgitter tritt als Lewis-Base auf.

Die Jod-Einschlußverbindungen bilden also einen Übergang zu den charge-transfer-Komplexen. Der Ladungs- bzw. Elektronenübergang vom Wirtsgitter auf den Gast kann mit Hilfe der Infrarotspektren studiert werden. Die Carbonyl-Banden und auch die aromatischen Banden der Wirtsmolekeln sind sehr stark verschoben. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Jod-Verbindungen der Flavone verschwinden die Carbonyl-Banden fast völlig. Mit Hilfe von Elektronenübergängen zwischen der Wirtsmolekel und dem „eindimensionalen Metall“ Jod kann man auch den Bindungsabstand zwischen den Jodatomen von 3,06 Å erklären. Dieser Abstand ist für eine formal anzunehmende 0,5-Bindung (= 2,85 Å) zu groß. Die zusätzlichen Elektronen bewirken jedoch ein Anwachsen des Abstandes auf 3,06 Å, der formal einer 0,2-Bindung entspricht.

J. H. van der WAALS, Amsterdam: *The statistical mechanics of quinol clathrates.*

Die Untersuchung der Verteilungsfunktion für eine Einschlußverbindung zwischen Hydrochinon und einem nicht polaren Gas führt zu folgenden Schlüssen: 1.) Der Gleichgewichtsdampfdruck der Gaskomponente ist abhängig von deren Konzentration im Kristall gemäß der Langmuirschen Isotherme. 2.) Die Zusammen-

setzung einer Einschlußverbindung verschiebt sich entlang einer der Dreiphasengrenzen des Systems Hydrochinon und Gas unter Einbezug der Einschlußverbindungen als feste Phase. 3.) Die geringste Konzentration des Gases in der Einschlußverbindung, die notwendig ist, um das gleichzeitige Bestehen sowohl festen Hydrochinons als auch einer gegebenen Hydrochinon-Lösung zu ermöglichen, ist temperaturabhängig und sollte vom Gas unabhängig sein.

L. G. SILLÉN, Stockholm: *On equilibria with polynuclear complexes.*

Die Untersuchung der Hydrolyse zahlreicher Kationen ergab, daß die Bildung mehrkerniger Hydrolyseprodukte bedeutend weiter verbreitet ist, als bisher angenommen wurde. Die Vorgänge sind unter der Annahme einer verhältnismäßig einfachen Formel  $\text{Me}[(\text{OH})_t\text{Me}]_n$  wobei t eine Konstante ist, theoretisch leichter erfassbar als anfangs zu erwarten war. Bisweilen ist es möglich, die experimentellen Ergebnisse mit der Annahme nur eines Komplexes zu erklären. In anderen Fällen ist man jedoch gezwungen, mehrere Werte für n anzunehmen. Mit Abnehmen der Gesamtkonzentration tritt eine Zunahme einkerniger Komplexe auf und schließlich erreicht die Bildungskurve die Grenze zu dem Gebiet der einkernigen Komplexe.

G. BIEDERMANN, Stockholm: *Study in the hydrolysis of some tripositive ions.*

Mit Hilfe von EMK-Messungen wurden die Hydrolysegleichgewichte der dreiwertigen Ionen des Aluminiums, Scandiums, Indiums, Thalliums und Eisens untersucht. Von den gesamten untersuchten Ionen bildet nur Thallium ausschließlich einkernige Ionen, nämlich  $\text{TiOH}^{2+}$  und  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ . Bei der Hydrolyse der Indium-(II)-Ionen entstehen überwiegend die Ionen der Formel  $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{3-n}$ . Bei geringen Indium-Konzentrationen bildet sich dann vor allem  $\text{InOH}^{2+}$  und  $\text{In}(\text{OH})_3^+$ . Ähnliche Ergebnisse sind bei den dreiwertigen Ionen des Scandiums und Eisens bekannt, wobei  $\text{Sc}[(\text{OH})_2\text{Sc}]_n^{3-n}$  und  $\text{Fe}[(\text{OH})_2\text{Fe}]_n^{3-n}$  gefunden wurde; bei entspr. geringen Metallionenkonzentrationen werden dann  $\text{ScOH}^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$  gebildet. Nur das dreiwertige Aluminium scheint eine Ausnahme in der Bildung des  $\text{Al}_3(\text{OH})_{13}^+$  zu machen.

G. LAGERSTRÖM, Stockholm: *Electrometric study on equilibria in sodium silicate solutions.*

Die Aggregation der Silicat-Ionen wurde mittels  $p_H$ -Titration von Natriumsilicat-Natriumperchlorat-Lösungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse konnten gedeutet werden unter Annahme der allgemeinen Formel  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$ . Bezüglich des Index n lassen die Meßergebnisse jedoch keinen eindeutigen Schluß zu. Danach kann n = 2 sein, was also die Bildung nur eines Komplexes, wahrscheinlich eines Ringes bedeuten würde. Aber auch ein unendlicher Mechanismus mit n = 1, 2, 3, ... n ist denkbar.

A. ALBERT, C. W. REES und A. J. H. TOMLINSON, London: *Why are some chelating substances antibacterial?*

Nur wenige der gewöhnlichen metallbindenden Substanzen haben antibakterielle Eigenschaften. Eine der bekanntesten Verbindungen mit starker bakterizider Wirkung ist 8-Hydroxychinolin und dessen Derivate. Die Wirkung wird auf die Bildung von Chelaten zurückgeführt. Da sie ihre bakterizide Wirkung verlieren, wenn aus den zu untersuchenden Präparaten die Eisenspuren entfernt sind, wird angenommen, daß ihre antibakterielle Wirkung auf dem Transport von Eisen in die Bakterienzelle beruht. Bei der Untersuchung verwandter Substanzen die Metallionen binden, wurden, um diese Hypothese auf ihre Richtigkeit zu prüfen, zwei Gesichtspunkte besonders berücksichtigt: 1.) Große Stabilitätskonstante der Eisenkomplexe. 2.) Hoher Verteilungskoeffizient zugunsten der Fette, um den Komplexen das Durchdringen der Zellwände zu erleichtern. Die letztere Bedingung konnte durch Einführung von Alkyl-Gruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_3$ ) leicht erfüllt werden. Eine Voraussage bezüglich der Stabilitätskonstante des Eisenkomplexes ist jedoch schwer zu machen. 2-Mercaptopyridin-N-oxyl wurde als eine Verbindung gefunden, die die oben genannten Bedingungen erfüllt und die größte bakterizide Wirkung der Verbindung dieser Reihe besitzt. Es wirkt ebenso schnell und stark sowie durch den gleichen Mechanismus wie 8-Hydroxychinolin.

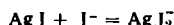
J. KRATOCHVIL und B. TEZAK, Zagreb: *The influence of the composition and the properties of solvent on complex formation between silver and chloride, bromide, iodide, and thiocyanate ions.*

Die Löslichkeit der Komplexe des Silberchlorids, des Silberbromids, Silberjodids und Silberrhodanids in Halogenid- oder Rhodanid-Lösungen isodielektrischer Gemische von Wasser mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wurden bei 20 °C

untersucht. Als Lösungsmittel wurde benutzt Wasser, sowie Gemische von Wasser mit Methanol, Äthanol, Isopropanol, Glycerin und Aceton der verschiedensten Konzentrationen. Die dielektrischen Konstanten dieser Mischungen wurden jeweils ermittelt. Resultate: Die Löslichkeit der Komplexe der Silberhalogenide und des Silberrhodanids in Halogenid- bzw. Rhodanid-Lösungen steigt, bezogen auf das Wasser, mit steigender Konzentration des organischen Lösungsmittels in der Lösung. Die Zunahme der Komplexlöslichkeit in den Gemischen des Wassers mit Methanol, Äthanol, Isopropanol und Glycerin ist fast die gleiche, solange nur die Dielektrizitätskonstante die gleiche ist. Lediglich die Wasser-Aceton-Gemische machen hiervon eine Ausnahme. Bei diesen steigt die Löslichkeit der Komplexe bedeutend stärker an. Die erheblichen Löslichkeitsunterschiede bei derselben dielektrischen Konstante zwischen den beiden Gruppen Wasser-Alkohol und Wasser-Aceton sind qualitativ durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekel und Ionen-Dipol deutbar. Bei der Untersuchung der Komplexe, die sich in Lösung befinden, zeigte sich, daß die Existenz von einkernigen Komplexionen vom Typus  $\text{AgX}_{n-1}^{n-1}$  mit  $n = 1, 2, 3$  und  $4$  am wahrscheinlichsten ist. Die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante verursachte eine Zunahme der Stabilitätskonstante.

G. DALLINGA und I. R. E. L. MACKOR, Amsterdam: *The structure of the complex ions  $\text{AgCl}_2^-$  and  $\text{AgI}_2^-$ .*

Die Löslichkeit von Silberjodid in verdünnten Lösungen von Alkalijodiden steigt stark an, wenn man Aceton an Stelle von Wasser oder Methanol als Lösungsmittel benützt. Dies ist zum Teil dadurch erklärlich, daß die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



bei 25 °C von etwa  $10^{-3}$  für Wasser auf  $42$  für reines Aceton ansteigt. In konzentrierten Alkalijodid-Lösungen ist jedoch die Löslichkeit von Silberjodid bedeutend größer als durch die oben

angegebene Gleichung erklärbar ist. Tatsächlich erreicht das Verhältnis von Silberjodid zu Kaliumjodid den Wert  $3$ . Komplexe mit dem Verhältnis  $2$  und  $3$  konnten isoliert werden. In Lösung konnte ein komplexes Ion  $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$  nachgewiesen werden. Röntgenanalytisch konnte die Struktur der Komplexe  $\text{AgJ}_2^-$  und  $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$  in konzentrierten acetonischen Lösungen von  $\text{KAgJ}_2$  und  $\text{K}_2\text{Ag}_4\text{J}_6$  bestimmt werden. Der Valenzwinkel im  $\text{AgJ}_2^-$  beträgt  $111^\circ$ . Die Struktur des  $\text{Ag}_4\text{J}_6^{2-}$  kann in erster Näherung mit kubisch flächenzentriertem Silberjodid verglichen werden. Die Silber-Atome besetzen  $4$  der  $8$  Ecken des Würfels mit tetraedrischer Symmetrie. Die  $6$  Jodatome sitzen außerhalb der  $6$  Würfelflächen senkrecht über dem Mittelpunkt einer jeden Fläche im Abstand von jeweils  $1,8 \text{ \AA}$ . In beiden Fällen stimmt der gefundene Silber-Jod-Abstand mit den Abständen überein, die in den kristallinen Verbindungen gefunden werden konnten.

G. LUNDGREN, Stockholm: *The structure of oxyde- and hydroxydesalts of some tetrapositive ions.*

Röntgenologisch wurden die Kristallstrukturen einiger Oxy- und Hydroxysulfate oder -chromate vierwertiger Metallionen untersucht. Die Kristalle enthielten mehrkernige Komplexe sowohl endlicher als auch unendlicher Natur. Folgende Typen unendlicher Komplexe wurden beobachtet:

- 1.)  $[\text{Me}(\text{OH})_2]_n$ -Ketten:  $\text{Th}(\text{OH})_4\text{CrO}_4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot \text{U}(\text{OH})_4\text{SO}_4$
- 2.)  $[\text{MeO}^+]_n$ -Ketten: (Typ I)  $\text{TiOSO}_4\text{H}_2\text{O}$
- 3.)  $[\text{MeO}^+]_n$ -Ketten: (Typ II)  $\text{CeOSO}_4\text{H}_2\text{O}$
- 4.) Zweidimensionale, netzartige Komplexe in Zirkonchromaten.

Endliche Komplexe der Formel  $[\text{Me}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{+12}$  wurden gefunden in den Kristallen von  $\text{U}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$  und in  $\text{Ce}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$ . Indessen scheinen die Metallionen im  $\text{VOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  nicht durch Oxyd oder Hydroxyd verbunden zu sein, sondern formen vielmehr einkernige  $\text{VO}_6$ -Oktaeder. [VB 689]

## Chemiker-Tagung Lyon - Tübingen

28.—30. April 1955 in Tübingen

M. PRETTE und CH. EYRAUD, Lyon: *Untersuchung von Dissoziationsreaktionen mineralischer Festkörper* (vorgetr. von Ch. Eyraud).

Die kinetische Untersuchung der Entwässerung eines festen Stoffes, welche durch Thermogravimetrie in einer Atmosphäre unter bekannten Bedingungen verwirklicht wird, gestattet nur in besonders einfachen Fällen einen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus. Wenn die Abspaltung von Wasserdampf gleichzeitig mehreren Wegen folgen und sich in aufeinanderfolgenden Stufen vollziehen kann, vervollständigt die thermische Differentialanalyse wirksam die Thermogravimetrie.

Diese beiden Methoden wurden ausgearbeitet und in einer einzigen Apparatur kombiniert. Dadurch ist es möglich geworden, die Kurve zu zeichnen, welche die für die Abspaltung von  $1 \text{ g}$  Wasser erforderliche Energie als Funktion des bei der Zersetzung hinterbleibenden Rückstandes wiedergibt.

Es ist klar, daß in einer solchen Darstellung eine Folge von unterschiedlichen Reaktionen durch aufeinanderfolgende Absätze der Energiekurve wiedergegeben werden wird.

— Diese Methode, auf den Fall der thermischen Zersetzung des Hydrargillits zwischen  $200$  und  $510^\circ\text{C}$  angewandt, läßt 5 aufeinanderfolgende unterschiedliche Reaktionen erkennen. Von diesen sind 2 besonders interessant, weil andere Verfahren sie nicht hatten vorhersehen lassen. Die erste Abspaltung von Wasser, die meist mit einer anormalen endothermen Energie von  $3500 \text{ cal/g}$  vor sich geht, gibt in der Tat ein sehr instabiles Hydrat, das durch Verlust von Wasser in einer exothermen Reaktion zum Boehmit führt.

W. RÜDORFF, Tübingen: *Umsetzungen des Vanadin(III)-oxyds und des Vanadin(IV)-oxyds mit einigen Metalloxyden.*

Mit  $\text{Li}_2\text{O}$  setzt sich  $\text{V}_2\text{O}_5$  leicht um zu dem schwarzen Lithiumvanadat(III),  $\text{LiVO}_3$ . Die entspr. Natrium-Verbindung,  $\text{NaVO}_3$ , wird durch Erhitzen von  $\text{VO}_2$  mit  $\text{NaN}_3$  nach:  $2 \text{NaN}_3 + 2 \text{VO}_2 = 2 \text{NaVO}_3 + 3 \text{N}_2$  erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren im hexagonalen  $\text{NaHF}_2$ -Typus<sup>1)</sup>. Außer den bekannten<sup>2)</sup> Erdalkalivanadaten(III),  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  und  $\text{SrV}_2\text{O}_6$ , konnten im System  $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$  dargestellt werden:  $\text{BaV}_2\text{O}_6$  und  $\text{BaV}_{12}\text{O}_{18}$ , von denen letzteres dem Ferrit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  entspricht.

Die Umsetzung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$  ergibt Vanadin(III)-spinelle,  $\text{MeV}_2\text{O}_6$ , mit normaler Spinell-Struktur.

Mit den Oxyden dreiwertiger Metalle bildet  $\text{V}_2\text{O}_5$  entweder Mischkristalle wie mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , oder wenn die Ionen-

radien der Kationen sich in ihrer Größe sehr unterscheiden, Doppeloxys mit Perowskit-Struktur z. B.  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{CeVO}_3$ .

Bei Umsetzungen von  $\text{VO}_2$  mit Metalloxyden tritt leicht eine Disproportionierung des  $\text{V}^{4+}$  ein. So reagiert  $\text{VO}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{O}$  zu einem Gemisch von  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Auch die Vanadin(IV)-spinelle mit  $\text{MgO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{MnO}$  sind nicht rein erhältlich. Die Untersuchung der Reaktion zwischen  $\text{CoO}$  und  $\text{VO}_2$  ergibt, daß neben  $\text{Co}_3(\text{VO}_4)_2$  ein Spinell entsteht, der wahrscheinlich eine Mischphase aus dem bei der Disproportionierung entstandenen Vanadin(III)-spinell,  $\text{CoV}_2\text{O}_6$ , und noch nicht zerfallenen Vanadin(IV)-spinell,  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  darstellt.

An reinem  $\text{VO}_2$  und an  $\text{VO}_2-\text{TiO}_2$ -Mischkristallen konnten Beziehungen zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt werden. Beim Néel-Punkt des  $\text{VO}_2$  ( $70^\circ$ ) nimmt nicht nur der Paramagnetismus, sondern auch die Leitfähigkeit stark zu. Mischkristalle mit  $25$  und sogar noch mit  $50 \text{ Mol } \% \text{ TiO}_2$  haben eine höhere Suszeptibilität und Leitfähigkeit als das reine  $\text{VO}_2$ , vermutlich, weil durch den Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen die starken Wechselwirkungen zwischen den V-Ionen, die die Ursache für den Antiferromagnetismus sind, aufgehoben werden.

J. C. MERLIN, Lyon: *Thermische Zersetzung von Natriumhypophosphit.*

Es wurde die Pyrolyse von Natriumhypophosphit unter  $5 \text{ mm N}_2$  mit der elektronisch gesteuerten Thermowaage nach Ch. und J. Eyraud untersucht. Die Kurve zeigt drei Gewichtsverluste: Den ersten zwischen  $270$  und  $310^\circ\text{C}$ , getrennt durch einen leicht geeigneten Absatz von den zwei letzten (zwischen  $370$  und  $450^\circ$ ), welche durch eine Biegung verbunden sind.

Quantitative Untersuchung der bei  $310^\circ\text{C}$  gebildeten Produkte und des bei  $450^\circ\text{C}$  hinterbleibenden Rückstandes ergibt folgenden Mechanismus:

$270-310^\circ\text{C}$  Umwandlung des Hypophosphits:



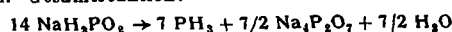
Zwischen  $370$  und  $450^\circ\text{C}$ , Umwandlung des gebildeten Phosphits:



Andererseits wurde durch Analysen und Röntgendiagramme in festem Zustand die Reaktion:



bewiesen. Gesamtreaktion:



<sup>1)</sup> W. Rüdorff u. H. Becker, Z. Naturforsch. 9b, 613 [1955].

<sup>2)</sup> W. Rüdorff u. B. Reuter, Z. anorg. allg. Chem. 253, 177 [1947].