

Barium-fluorometallate zweiwertiger Übergangsmetalle

H. G. Schnering, Münster

Als erste Vertreter 2.2-wertiger Fluorometallate vom Typ $A_2^{II}B^{II}F_6$ wurden die Verbindungen Ba_2MF_6 ($M = Zn, Cu, Ni, Co, Fe$) dargestellt und untersucht. Diese Komplexe sind kristallchemisch als $(BaF)_2[MF_4]$ zu formulieren, da nur vier der sechs potentiellen Liganden zum Bau der Anionen $[MX_4/2X_2]^{2-}$ verwendet werden, obwohl jedes Zentralatom M von sechs Liganden umgeben ist. Alle Strukturen sind nur im Prinzip gleich. In allen Fällen ist das komplexe Anion verzerrt oktaedrisch gebaut. Die Cu-Verbindung weist ein stark gestautes, die Co-Verbindung dagegen ein stark gestrecktes Oktaeder auf. Diese nach der Ligandenfeldtheorie mögliche Verzerrung der quasi-oktaedrischen Umgebung eines Co^{2+} -Teilchens wurde hier zum ersten Male beobachtet. — Der neue Ba_2ZnF_6 -Typ kann mit den Strukturen des SnF_4 [117], $KAlF_4$ [118] und K_2MgF_4 [119] zu einer Strukturfamilie zusammengefaßt werden. Gerade diese strukturellen Verwandtschaften lassen das Fehlen von Verbindungen wie $BaZnF_4$ merkwürdig erscheinen; diese Verbindungen konnten nicht dargestellt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür konnte durch einen Vergleich der Gitterpotentiale von A_2BX_6 -Strukturen (Ladungen: A^+, B^{4+} oder A^{2+}, B^{2+}) und ABX_4 -Strukturen (Ladung: A^+, B^{3+} oder A^{2+}, B^{2+}) erhalten werden [120]. Die magnetischen Eigenschaften der Vertreter des Ba_2ZnF_6 -Typs entsprechen weitgehend denen der Vertreter des K_2MgF_4 -Typs [121, 122].

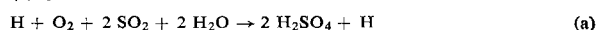
Strahlenchemische Bildung von Schwefelsäure im System $SO_2/O_2/H_2O$

R. Schrader und S. Schönherr (Vortr.), Freiberg/Sachs.

Schwefelsäure läßt sich in nennenswerter Menge durch die Einwirkung ionisierender Strahlung auf gasförmiges, flüssiges oder in Wasser gelöstes Schwefeldioxyd und Sauerstoff erhalten. Bei der Reaktion in wäßriger Lösung wird ständig mit einem Schwefeldioxyd/Sauerstoff-Gemisch gleichbleibender Zusammensetzung gesättigt. Die Lösung wird mit 180 kV Röntgenstrahlen einer Dosisleistung von $3 \cdot 10^{16}$ eV/ml·min bestrahlt. Außer Schwefelsäure entstehen Spuren von Dithionsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit von 0,2 bis 0,9 M schwefliger Säure bleibt zwischen 20 und 80 °C in der bestrahlten Lösung annähernd konstant ≈ 15 mmol/l·h — Bei der thermischen Reaktion vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit der schwefligen Säure mit zunehmender Konzentration und Temperatur. Für 0,2 M schweflige Säure und 20 °C beträgt $G(H_2SO_4) \approx 560$ [123]. In Abwesenheit von Sauerstoff sinkt er auf $\approx 0,7$. Die Reaktion kann also nicht nur über die Radiolyseprodukte des Wassers ablaufen.

Zugaben von 0,01 M Cu^{2+} , 0,01 M Fe^{2+} sowie 0,01 M und 0,001 M Fe^{3+} heben die Bestrahlungswirkung auf. Nach Abbruch der Bestrahlung fällt die Reaktionsgeschwindigkeit der Bestrahlungsreaktion unter den Wert für die thermische Reaktion ab. Während der Reaktion werden Schwefeldioxyd und Sauerstoff etwa im stöchiometrischen Verhältnis aufgenommen.

Die experimentellen Ergebnisse lassen einen Kettenmechanismus erwarten, für den wahrscheinlich die Gesamtreaktion (a) gilt.



[117] R. Hoppe u. W. Dähne, Naturwissenschaften 49, 254 (1962).

[118] C. Brosset, Z. anorg. allg. Chem. 239, 301 (1938).

[119] B. Brehler u. H. T. F. Winkler, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 4, 6 (1954).

[120] H. G. Schnering, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1963.

[121] Vgl. W. Rüdorff, G. Lincke u. D. Babel, Z. anorg. allg. Chem. 320, 150 (1963).

[122] A. D. Westland u. R. Hoppe, persönliche Mitteilung (1961).

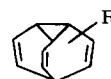
[123] $G(H_2SO_4) =$ Anzahl der gebildeten Schwefelsäuremoleküle auf 100 eV absorbierte Strahlungsenergie.

Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. Synthese und Eigenschaften von Brombullvalen und der Alkyl-bullvalyl-äther

G. Schröder (Vortr.), R. Merenyi und J. F. M. Oth, Karlsruhe und Brüssel (Belgien)

Aus Brombullvalen [124] und Kalium-alkylat erhält man in Dimethylsulfoxyd bei 20 °C in ausgezeichneten Ausbeuten die Alkyl-bullvalyl-äther.

Es ist bemerkenswert, daß die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung des tert.-Butyl-bullvalyl-äthers (1) größer ist als die des Methyl-bullvalyl-äthers (2). Bei (1) ist auf Grund sterischer Hinderung eine Parallelstellung der π -Orbitale der Doppelbindung und der Orbitale der einsamen Elektronen am Äthersauerstoff nicht möglich. Die Valenzisomerisierung wird daher in (1) nicht oder nur wenig durch Konjugationseffekte behindert. In (2) dagegen wird die Konjugation des Vinyläthersystems durch sterische Effekte nicht unterbunden.

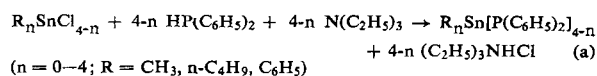


R	Fp [°C]	τ -Wert der Bullvalenprotonen	Meß-Temp. [°C]	Linienbreite [cps]	rel. Geschwindigkeiten bei 0 °C
OCH ₃ (2)	23–26	5,97	91	30	12
OC ₂ H ₅	70–88	6,00	92	22	16
OCH(CH ₃) ₂	28–32	6,02	93	15	20
OC(CH ₃) ₃ (1)	16–19	5,97	91	9	39
Br	41–43	5,78	90	6	53
H (Bullvalen)	96	5,78	92	1,68	100

Über Synthese und Eigenschaften einiger neuer Organozinnphosphine

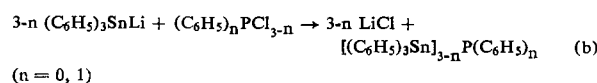
H. Schumann (Vortr.), H. Köpf und Max Schmidt, Marburg

Organozinnchloride oder $SnCl_4$ liefern mit Diphenylphosphin in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Triäthylamin nach Gl. (a) die folgenden neuen Organozinnphosphine:



$(C_6H_5)_3Sn-P(C_6H_5)_2$, Fp = 127 °C; $(C_4H_9)_3Sn-P(C_6H_5)_2$, Fp = 90 °C; $(C_6H_5)_2Sn[P(C_6H_5)_2]_2$, Fp = 78 °C; $(C_4H_9)_2Sn[P(C_6H_5)_2]_2$, Fp = 98 °C; $(CH_3)_2Sn[P(C_6H_5)_2]_2$, Fp = 110 °C; $C_6H_5Sn[P(C_6H_5)_2]_3$, Fp = 115 °C und $Sn[P(C_6H_5)_2]_4$, Fp = 106 °C.

Aus Triphenylzinnlithium entstehen mit Phenyldichlorphosphin oder PCl_3 in Tetrahydrofuran nach:



die Verbindungen $[(C_6H_5)_3Sn]_3P$, Fp = 197 °C und $[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$, Fp = 146 °C.

Reaktion (b) kann auch so gesteuert werden, daß neben Triphenylphosphin und Hexaphenyldistannan die ringförmigen Phenylzinnphosphine $[(C_6H_5)_2SnPC_6H_5]_3$, Fp = 55 °C und $[(C_6H_5)_2SnP(C_6H_5)_3]_3$, Fp = 98 °C erhalten werden.

Die neuen Verbindungen sind teilweise extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Von H_2O_2 werden sie zu Organozinnphosphonaten oxydiert, von alkoholischer Natronlauge in Organozinnnoxide und Phenylphosphonsäuren gespalten.

[124] G. Schröder, R. Merenyi, J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1964, 773.