

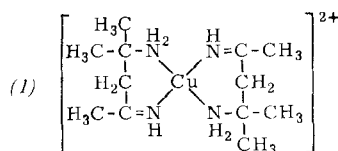
Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen

Im Zusammenhang mit der VIII. International Conference on Coordination Chemistry vom 7. bis 11. September 1964 in Wien veranstaltete die Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft mit der Slowakischen und der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften sowie der Slowakischen Technischen Universität Bratislava vom 2. bis 4. September 1964 in Bratislava ein Symposium über Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen. Die 80 Vorträge, die vor etwa 200 Teilnehmern auf englisch (55 %), deutsch (35 %) und russisch (10 %) gehalten wurden, waren auf Parallelsitzungen an den Vormittagen verteilt, so daß an den Nachmittagen bei gemeinsamen Veranstaltungen Gelegenheit zu Gesprächen gegeben war.

Kristallstruktur-Untersuchungen

L. Kutschabsky (Berlin) zeigte, daß $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aus isolierten $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -Tetraedern und Sr^{2+} -Ionen aufgebaut ist.

Die von L. Kolditz und Mitarbeitern dargestellten Poly-tetrafluoroarsenate $(\text{MAsF}_4\text{O})_n$ untersuchten H. Dunken und W. Haase (Jena) und fanden dimere Einheiten $(\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2)^{2-}$, die aus zwei Oktaedern mit gemeinsamer Sauerstoff-Kante bestehen. Die Abschirmung der empfindlichen As-O-Bindungen führt zu einer bemerkenswerten Stabilität des Komplexes. Beim Einleiten von NH_3 in eine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Aceton findet Kondensation und Komplexbildung statt. Im violetten



Chelatkomplex (1) wird die oktaedrische Koordination des Kupfers durch die Nitratgruppen erreicht (F. Hanic und T. Lundgren, Bratislava, Tschechoslowakei).

Im $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ (J. Garaj und J. Gazo, Bratislava, Tschechoslowakei), das aus wäßriger Lösung immer in der trans-Form kristallisiert, ist das Cu-Atom verzerrt quadratisch von vier Stickstoffatomen umgeben; die zwei Schwefelatome ergänzen das Koordinationspolyeder zu einer schiefen Bipyramide.

In den Strukturen der Fluoroscandate liegen nach B. Hajek (Prag, Tschechoslowakei) immer ScF_6 -Oktaeder vor, die im M_3ScF_6 isoliert, im MScF_4 zu zweidimensionalen Schichten über Ecken verknüpft sind.

J. Zemann (Göttingen) gab einen Überblick über die Stereochemie der Tellurite und Tellurate. Während in den Telluriten das einsame Elektronenpaar gewissermaßen eine Koordinationsstelle besetzt, liegen in den Telluraten TeO_6 -Oktaeder vor, die im $\text{KTeO}_3(\text{OH})$ zu Kettenkomplexen mit gemeinsamen Kanten, im $\text{KTeO}_2(\text{OH})_3$ zu Kettenkomplexen mit gemeinsamen Ecken verknüpft sind.

Aus Strukturuntersuchungen am Mangancarbonylwasserstoff $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und an anderen Hydriden folgerte J. A. Ibers (Upton, N.Y., USA), daß der Metall-Wasserstoff-Abstand die normale Länge einer kovalenten Bindung hat und der Wasserstoff durch eine definierte Stellung das Koordinationspolyeder des Metalls ergänzt. So bleibt im $\text{HMn}(\text{CO})_5$ eine Stelle des Oktaeders für den röntgenographisch unsichtbaren Wasserstoff frei.

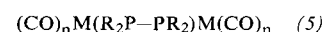
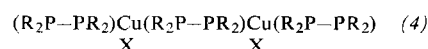
Die Struktur des $\text{Sr}_3(\text{GeO}_3)_3$ untersuchte K. Dornberger-Schiff (Berlin) als Modellsubstanz für β -Wollastonit. Diese

enthält Schichten aus $(\text{GeO}_3)_3$ -Ringen, zwischen denen achtfach koordinierte Sr-Atome liegen.

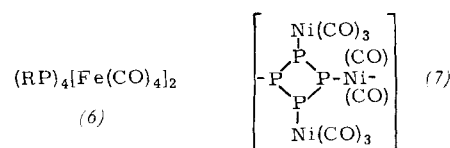
Im Lithium-o-chlorbenzoat $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist Lithium tetraedrisch von drei Carboxyl-Sauerstoffatomen und einem Wasser-Sauerstoffatom umgeben, wobei ein Carboxyl-Sauerstoff immer zwei Tetraedern gemeinsam ist (H. H. Worch, Berlin).

Neue Komplexe

Diphosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$ reagieren nach K. Issleib (Halle) nicht nur mit Metallsalzen unter Komplexbildung, sondern auch mit Carbonylen unter Substitution. Dabei entstehen die Verbindungstypen (2) bis (5). Für $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}$, u. a. ist bei



den halogenhaltigen Komplexen ($\text{X} = \text{Halogen}$) die Komplexfreudigkeit mit aliphatischen Resten R wesentlich größer als mit aromatischen. Bei den CO-haltigen Komplexen mit $\text{M} = \text{Ni}$ und Fe ist die Natur von R bedeutungslos. Auch mit Tetraorganyl-cyclotetraphosphinen reagieren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vermutlich zu hochpolymeren Komplexen (6) und



(7). Alkalimetalle addieren sich an Cyclophosphine ohne Spaltung der P-P-Bindungen.

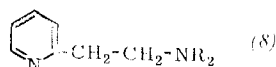
Wie Issleib erhielt auch M. H. B. Stiddard (London, England) Carbonyl-Diphosphin-Komplexe mit $\text{M} = \text{Mn}$ und stellte Carbonyl-Diarsin-Komplexe mit $\text{M} = \text{Re}$ dar. Die Zentralatome lassen sich zu Mn^{2+} , bzw. Re^{3+} und Re^{4+} oxydieren.

G. Schwarzenbach (Zürich, Schweiz) sprach über die Komplexbildung der Mercaptophosphine $\text{R}_{3-x}\text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})_x$ [$x = 1, 2$ und 3]. Mit Ni, Pd und Pt entstehen 1:2, 2:4 und 3:4 Komplexe. Sind die Schwefelatome nicht koordiniert, so können sie Protonen aufnehmen und man mißt die übliche Acidität von Mercaptanen. Die Protonen lassen sich durch die CH_3Hg -Gruppe ersetzen. Die nach den Dipolmomenten trans-konfigurierten 1:2-Komplexe lösen sich in wäßriger NiCl_2 -Lösung unter Bildung von 3:4-Komplexen und gehen bei Zusatz von EDTA in cis-konfigurierte 1:2-Komplexe über. Auf diese Weise lassen sich auch mehrkernige Komplexe mit verschiedenen Zentralatomen erhalten.

Liegen P oder As und olefinische Gruppen in einem Liganden wie in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{L}$ vor [$\text{L} = \text{As}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$], so ist die Doppelbindung nach M. A. Bennett (London, England) am Pt in Pt-Komplexen nur schwach gebunden. Ist die $-(\text{CH}_2)_2$ -Brücke im Liganden durch eine Phenylengruppe $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ ersetzt, so wird die Doppelbindung gar nicht mehr gebunden, zeigt aber höhere Reaktivität.

E. Uhlig (Jena) berichtete über die Komplexbildung der Amine (8) mit NiX_2 ($\text{X} = \text{Halogen}$). Sind die Reste R

groß, so entstehen Komplexe $\text{Ni}(\text{Amin})\text{X}_2$, die tetraedrisch oder oktaedrisch gebaut und polymer sind. Ist $\text{R} = \text{H}$



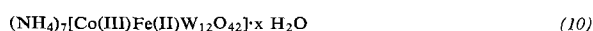
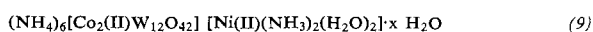
oder höchstens CH_3 , so bilden sich oktaedrische Verbindungen $\text{Ni}(\text{Amin})_2\text{X}_2$; das Jodid existiert allerdings in einem gelben quadratischen und einem dunkelgrünen tetraedrischen Isomeren.

Phthalocyanine der Elemente Ni, Co, Fe und Mn lassen sich nach R. Taube (Greifswald) mit Li oder Na in Tetrahydrofuran vierstufig reduzieren. Die Li-Salze der ersten beiden Stufen wurden präparativ gewonnen.

K. Madeja (Greifswald) fand, daß $[\text{Fe}(\text{Phenanthrolin})_3]^{2+}$ in heißem Pyridin leicht einen Liganden unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{Phenanthrolin})_2\text{X}_2]$ abspaltet. Die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe sind stark von X abhängig.

Alkyl-Chrom-Verbindungen verschiedener Konstitution erhält man nach E. Kurras (Jena) durch Umsetzen von Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen mit CrCl_3 und CrCl_2 .

R. Ripan (Cluj, Rumänien) berichtete über Salze (9) und (10) zweier neuer Heteropolysäuren.



α -Aminosäuren können nach Beobachtungen von M. B. Celap (Belgrad, Jugoslawien) in Hexanitrocobaltaten(III) als zweizählige Liganden vier Nitrogruppen ersetzen.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

Spektralphotometrisch untersuchte T. Šramko (Bratislava, Tschechoslowakei) verschiedene Systeme mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ und Thioharnstoff und stellte die Existenz von $[\text{Ni}(\text{Thioharnstoff})_6]^{2+}$ fest. Z. Valtr (Bratislava, Tschechoslowakei) fand in Methanol-Lösung die Cyanato-Komplexe $\text{K}_2[\text{M}(\text{OCN})_4]$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}$ und Mn . V. Holba (Bratislava, Tschechoslowakei) verfolgte die Hydratisierung des $\text{trans}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^{2+}$ und M. Bartušek und L. Sommer (Brünn, Tschechoslowakei) studierten die Komplexbildung des UO_2^{2+} -Ions mit Liganden, die phenolische Hydroxylgruppen enthalten.

Bei polarographischen Untersuchungen fand E. Fischerová (Brünn, Tschechoslowakei), daß sich $\text{Cr}(\text{III})$ - und $\text{Cr}(\text{II})$ -Komplexe mit Äthylendiaminen analog zu den Kobaltkomplexen verhalten. D. I. Bustin und A. A. Vlček (Prag, Tschechoslowakei) beobachteten für das $[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ -Ion neben der ersten Reduktionsstufe noch eine zweite und dritte bei sinkendem pH-Wert V. Novák, M. Svičková und J. Majer (Bratislava, Tschechoslowakei) bestimmten die Stabilitätskonstanten der Lanthaniden-Komplexe mit 2,3-Diaminobutan-N.N.N'.N'-tetraessigsäure.

Die Reduktion des $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes wird in methanolischer Lösung bei -45°C so stark verlangsamt, daß J. Bjerrum und R. Paterson (Kopenhagen, Dänemark) die Komplexbildungskonstante potentiometrisch zu $10^{26,6}$ bestimmen konnten.

Das Protonen-Kernresonanzspektrum der σ -Cyclopentadienyl-Komplexe des Si, Ge, Sn und Pb zeigt nach H. P. Fritz (München) bei hohen Temperaturen nur noch ein Signal, so daß hier valenztautomere Systeme vorliegen dürften.

[VB 858]

Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

Vom 7. bis 10. September 1964 hielt die Deutsche Mineralogische Gesellschaft in Wiesbaden ihre diesjährige Vortrags-tagung.

Aus den Vorträgen:

Als Auftakt zu den wissenschaftlichen Vorträgen gab W. H. Eitel (Toledo, Ohio, USA) einen sehr lebendigen Rückblick in die Entwicklung der physikalisch-chemischen Mineralogie und Petrographie zu Beginn unseres Jahrhunderts. Frau M. Th. Mackowsky (Essen) wies in ihrem zusammenfassenden Referat an zahlreichen Beispielen dagegen auf die Bedeutung hin, die mineralogische und petrographische Forschungsmethoden heute für die angewandten Wissenschaften haben.

Auch einige Kurzvorträge beschäftigten sich mit Problemen der angewandten Mineralogie. So berichtete z. B. H. Kirsch (Gummersbach) über die Untersuchung von Rohren der Hochdruck-Dampfkraftwerke. Die Kristallite der durch Korrosion im Innern der Rohre gebildeten Magnetitschichten sind an der Kontaktfläche mit einer ihrer Oktaederflächen auf den Metallkristalliten orientiert aufgewachsen. Der Orientierungsgrad und die Dichte dieser Magnetitschichten hängen ab von der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs, der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers oder Dampfes in den Rohren. Da gut orientierte und rißfreie Magnetitschichten besonders wirksam gegen weitere Korrosion der Rohre schützen, sind die Bedingungen in den ersten Stunden nach Inbetriebnahme neuer Rohre sehr wichtig für deren Korrosionsbeständigkeit.

Von J.-H. Hiller (Stuttgart) durchgeführte röntgenographische Untersuchungen über das Rosten von Eisenblechen in Seeluft, Waldluft und in Luft von Industriegebieten (SO_2 -haltig) zeigten, daß frischer Rost anfänglich einen amorphen

Anteil enthält, der sich in wenigen Stunden in γ - FeOOH , Lepidokrokit, umwandelt, der mitunter hexagonale Plättchen von maximal 0,5 mm Durchmesser bildet. Der Lepidokrokit wandelt sich unter Beibehaltung der äußeren Kristallform weiter in α - FeOOH (Goethit) oder Magnetit(Fe_3O_4) um. Magnetit bildet sich besonders schnell in feuchter Industrieluft, sehr langsam dagegen in Waldluft.

Ein ebenfalls aus der industriellen Praxis erwachsenes Problem ist die quantitative röntgenographische Bestimmung von Cristobalit, die durch den unterschiedlichen Ordnungsgrad der Kristalle stark beeinträchtigt wird. Nach I. Patzak (Bonn) ist die als Quotient der Halbwertsbreiten zweier möglichst dicht benachbarter Röntgeninterferenzen von Quarz und Cristobalit definierte und experimentell leicht zu ermittelnde Fehlordnungszahl ein relatives Maß für den Ordnungsgrad des zu untersuchenden Cristobalits. Eichkurven, die mit Hilfe von Cristobaliten bekannter Fehlordnungszahl gewonnen werden, erlauben dann sowohl die Bestimmung des relativen Ordnungszustands als auch der absoluten Menge eines in einer Mischung enthaltenen Cristobalits.

Die große Bedeutung der Elektronenmikrosonde für mikroanalytische Zwecke und für die chemische Phasenanalyse kam in zwei Vorträgen zum Ausdruck. E. F. Stumpf und A. M. Clark (London, Großbritannien) fanden, daß es sich bei den in natürlichem Linneit, Co_3S_4 , auftretenden orientierten lamellaren Ausscheidungen nicht um das bekannte hexagonale CoS handelt, sondern um eine kubische Phase der Zusammensetzung Co_9S_8 ($a_0 = 9,928 \pm 0,001 \text{ \AA}$). Weiter entdeckten diese Autoren in südafrikanischen Platinern mehrere neue Rhodium-Platin-Mineralen, die sich einer Beobachtung bisher entzogen haben, da sie in den Erzen nur in sehr geringer Menge und mit sehr kleiner Teilchengröße vorkommen. Die Ausführungen von D. D. Klemm (München)