

wie die ersten Ergebnisse der vollständigen Strukturaufklärung zeigen.

Eingegangen am 31. Januar 1966 [Z 159]

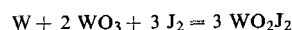
- [1] J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).
 [2] B. Delaunay, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A. 84, 132 (1933).
 [3] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934, S. 211.

Darstellung und Eigenschaften von Wolframdioxid-dijodid, WO₂J₂

Von Dr. J. Tillack und Dr. P. Eckerlin
 Philips Zentrallaboratorium, Aachen

und von J. H. Dettingmeijer
 N.V. Philips, Hauptindustriegruppe Licht,
 Forschungsabteilung, Eindhoven (Holland)

Setzt man Wolfram, Wolframtrioxid und Jod im Überschuß in einem abgeschmolzenen Quarzrohr in einem Temperaturgefälle von 800/300 °C um, so scheidet sich in der kälteren Zone das bisher nicht erkannte WO₂J₂ analysenrein ab:



WO₂J₂ zersetzt sich oberhalb 200 °C im Vakuum unter Jodabsplattung, läßt sich aber unter einem Joddruk von etwa 3 atm (entsprechend 14 mg Jod/ml Rohrvolumen) in einem Temperaturgefälle von 450/300 °C unzersetzt sublimieren. Wegen der Reversibilität der Reaktionen kann man auch Wolfram und Sauerstoff oder Wolframdioxid mit Jod zu WO₂J₂ umsetzen.

WO₂J₂ bildet mehrere Millimeter große, sehr dünne, metallisch glänzende Blättchen, die sich an der Luft allmählich zersetzen. In Wasser, verdünnten Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform) ist die Verbindung nicht löslich. Mit verdünnten Laugen erhält man eine farblose Lösung, aus der beim Ansäuern Wolframsäure ausfällt.

Die Eigenschaften von WO₂J₂ stimmen mit denen eines von Roscoe^[1] beschriebenen WJ₂ weitgehend überein.

WO₂J₂ kristallisiert mit stark ungeordneter Schichtstruktur mit monokliner Elementarzelle: $d_{r8} = 6,40$; $d_{pyk} = 6,39$; $a = 17,095 \text{ \AA}$; $b = 3,899 \text{ \AA}$; $c = 7,492 \text{ \AA}$; $\beta = 102,66^\circ$; wahrscheinliche Raumgruppen: C2/c und Cc.

WO₂J₂ spielt in der Jodlampe eine wichtige Rolle. Die für einen quantitativen Rücktransport des verdampften Wolframs zum Glühdraht erforderliche Anwesenheit von Sauerstoff kann auf diese Weise widerspruchsfrei erklärt werden.

Eingegangen am 21. Februar 1966 [Z 167]

- [1] H. E. Roscoe, Liebigs Ann. Chem. 162, 366 (1872); Chem. News 25, 73 (1872).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Struktur und Magnetismus ternärer Fluoride

D. Babel, Tübingen

Anorganisch-chemisches Kolloquium
 der Universität Erlangen-Nürnberg, am 10. Februar 1966

Das magnetische Verhalten der Übergangsmetallionen $M^{2+} = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} in ternären Fluoriden AMF_3 und A_2MF_4 ($A^+ = \text{Alkali-Ion, Tl}^+$) steht im Zusammenhang mit den Strukturen der Verbindungen. Die Verbindungen AMF_3 kristallisieren – je nach der Größe des Goldschmidtschen Toleranzfaktors – in rhombischen, kubischen oder hexagonalen Perowskit-Gittern. Hexagonale Gitter bilden vor allem die Cs-Verbindungen $CsMnF_3$ (hexagonaler $BaTiO_3$ -Typ, wie auch $RbNiF_3$), $CsCoF_3$ ($BaRuO_3$ -Typ) und $CsNiF_3$ ($BaTiO_3$ -Typ). In der genannten Reihenfolge nimmt die Zahl flächenverknüpfter MF_6 -Oktaeder zu. Verbindungen A_2MF_4 existieren mit der Ausnahme von Na_2CuF_4 (monoklin, eigener Typ) nur für K, Rb, Tl und Cs. Außer den Cs-Fluoriden Cs_2MF_4 , die in hexagonaler, im einzelnen noch unbekannter Struktur kristallisieren, treten diese Verbindungen im tetragonalen K_2MgF_4 -Typ auf.

Die Abstufungen im magnetischen Verhalten, die von Antiferromagnetismus (KMF_3) über normalen Paramagnetismus ($CsMF_3$, A_2CuF_4) bis zu starkem Ferrimagnetismus ($RbNiF_3$) reichen, lassen sich durch die Abstands- und Koordinationsverhältnisse in den Gittern erklären. Insbesondere erlauben Vorstellungen über den Superaustausch^[*] und seine Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration des Kations sowie der Ionenanordnung im Kristall eine qualitative Deutung der magnetischen Eigenschaften. Danach sind Fälle von 3-, 2-, 1- und 0-dimensionalem Superaustausch^[*] zu unterscheiden, die zusammen mit der Abhängigkeit von M–F-Abständen und M–F–M-Winkeln die Abstufungen im magnetischen Verhalten hervorbringen. [VB 982]

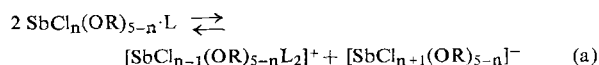
[*] Unter Superaustausch versteht man die durch Anionen vermittelte magnetische Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Kationen.

Über homöopolare und heteropolare Halogenester des Phosphors, Arsens und Antimons

L. Kolditz, Berlin

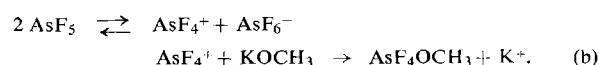
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 20. Januar 1966

Verbindungen von fünfwertigem Phosphor, Arsen und Antimon, die neben Halogen RO-Gruppen am Zentralatom tragen ($R = \text{Alkyl oder Aryl}$), zeigen ebenso wie die reinen und gemischten Halogenide dieser Elemente die Eigenschaft, in homöopolarer und salzartiger Form aufzutreten. In polaren Lösungsmitteln bilden sich Gleichgewichte zwischen homöopolarer und salzartiger Form aus, wobei die homöopolaren Verbindungen schon in verhältnismäßig verdünnter Lösung (z. B. 0,01 M in CH_3CN) Assoziationen über Halogen- oder RO-Brücken aufweisen. Typisch ist das Verhalten



der Chloro-äthoxo-antimon-Verbindungen, die Gleichgewichte gemäß Gl. (a) liefern ($L = \text{Lösungsmittel}$). Das Verhalten wird durch Austauschreaktionen zwischen Cl und OR kompliziert.

Ähnlich reagieren Fluoro-hydroxo-alkoxo-arsen-Verbindungen, die in der Form $HO(RO)_3AsF$ oder $HO(RO)_2AsF_2$ sehr stark zur Kondensation neigen; unter Eliminierung der HO-Gruppe entstehen Oligomere mit As-O-As-Bindungen. AsF_5 ergibt durch Umsetzung mit $KOCH_3$ in $C_2Cl_3F_3$ die Verbindung AsF_4OCH_3 neben $K[AsF_6]$. Der Reaktionsmechanismus wird nach Gl. (b) gedeutet.



Im Lösungsmittel AsF_3 wurde das Gleichgewicht (c) gefunden.

