

Lösungsvermögen und Reaktionen von Alkalimetallchlorid/AlCl₃-Schmelzen gegenüber Metalloxiden und -oxidhalogeniden

H. Kühnl, Hannover

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover,
am 26. Mai 1966

In NaAlCl₄-Schmelzen können bei 200 °C bis zu 7 Atom-% oxidisch gebundenen Sauerstoffs gelöst werden. Ein Ersatz von Chlorid- durch Oxid-Ionen wird dabei durch Zugabe von Arsen(III)-oxid erreicht, das mit den Schmelzen reagiert, wobei das Arsenchlorid quantitativ abdestilliert:



In allen Alkalimetallchlorid/AlCl₃-Schmelzen wirkt AlCl₃ als starker Acceptor für Oxid-Ionen, so daß aus Carbonaten CO₂, aus Nitraten NO₂ und O₂ freigesetzt werden.

Die Oxide des Fe(II), Co(II) und Ni(II) lösen sich bei 400 bis 500 °C, und beim Abkühlen kristallisieren die wasserfreien Chloride. CoCl₂ und NiCl₂ wurden durch Filtration aus der Schmelze isoliert und durch Analyse und Debye-Scherrer-Diagramm identifiziert. Sb₂O₃ setzt sich mit der Schmelze zu SbCl₃, V₂O₅ zu VOCl₃ um. K₂Cr₂O₇ reagiert je nach Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze verschieden. Mit einer LiCl/AlCl₃-Schmelze entsteht bei 120 °C eine Lösung, aus der CrO₂Cl₂ abdestilliert. In NaAlCl₄ wird bei 160 bis 180 °C unter Cl₂-Entwicklung hauptsächlich das in den Schmelzen unlösliche CrCl₃ gebildet; ab 350 °C entsteht daneben Chrom(III)-oxid. Dieses erhält man beim Eintragen des Dichromats in eine NH₄Cl/AlCl₃-Schmelze als Hauptprodukt. Der Cr₂O₃-Anteil wird sowohl in den alkalimetall- als auch in den ammoniumhalogenid-haltigen Schmelzen um so größer, je grobkörnigeres Kaliumdichromat man zusetzt; Einleiten von CrO₂Cl₂ führt dagegen immer zur Bildung des Chrom(II)-chlorids. Durch Umsetzung von MoO₃ oder Na₂MoO₄ mit Schmelzen, die mehr als 1 Mol AlCl₃ pro Mol Alkalimetallchlorid enthalten, entstehen ab 140 °C flüchtige, sehr feuchtigkeitsempfindliche Aluminium-molybdän(VI)-oxid-chloride, die sich durch Vakuumsublimation im Temperaturgradientenrohr in vier Zonen scheiden ließen. Die Reaktion mit NaAlCl₄ führt dagegen bei 400 °C zu einem MoO₂Cl₂-Sublimat. Durch Eintragen von Na₂WO₄ oder WO₃ in LiAlCl₄ mit einem AlCl₃-Überschüß wurde bei 120 °C WOCl₄ isoliert; in NaAlCl₄ bildete sich bei 400 °C reines WO₂Cl₂.

[VB 5]

Spektroskopische Untersuchungen an Übergangsmetallfluoriden

D. Oelkrug, Tübingen

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, am 15. Juli 1966

In ionischen Komplexen des Cr(II), Mn(III) und Cu(II) mit der Koordinationszahl 6 sind die Liganden in einem stark tetragonally verzerrten Oktaeder angeordnet (Jahn-Teller-Effekt). Dadurch können anstelle des einen Ligandenfeld-übergangs für Oktaedersymmetrie (E_g → T_{2g}) drei Übergänge auftreten (B_{1g} → A_{1g}, B_{1g} → B_{2g}, B_{1g} → E_g, für ein in z-Richtung gedehntes Oktaeder), die sich in den Reflexionspektronen der meisten Verbindungen auch in drei Absorptionsmaxima zu erkennen geben. Die Zuordnung wird vor allem durch die Mn(III)-fluoride gesichert, in denen aufgrund der größeren Dq-Werte zwei Banden nach höheren Energien verschoben sind, während die Lage der dritten Bande nur unwesentlich beeinflußt wird.

Bei bekannten Abständen Metall-Ligand (z. B. in den Cu(II)-fluoriden) ist eine Berechnung der Termlagen mit Hilfe des elektrostatischen Modells^[1] möglich, deren Ergebnisse wegen der Vereinfachungen allerdings nur näherungsweise mit

der Messung übereinstimmen dürften. Am ehesten ist ein Vergleich mit Fluoriden möglich, da diese den ausgeprägtesten Ionencharakter haben. Zunächst wurde aus der B_{1g} → B_{2g}-Bande unter Voraussetzung wasserstoffähnlicher 3d-Radialfunktionen die effektive Kernladungszahl für Cu(II), Z_{eff} = 6,35, ermittelt und damit die Lage der beiden anderen Maxima bestimmt. Abgesehen vom K₂CuF₄, das bis jetzt als einziges Beispiel für ein gestauchtes Oktaeder angeführt wurde^[2], werden auf diese Weise vernünftige Termenergien erhalten. Die spektroskopischen Befunde beim K₂CuF₄ könnten, ebenso wie bei den anderen Cu(II)-fluoriden, besser mit einem gedehnten Oktaeder erklärt werden.

Experimentelle und berechnete Bandenlagen (cm⁻¹) sowie experimentelle Ligandenfeldparameter (cm⁻¹).

Fluorid	B _{1g} → A _{1g}	B _{1g} → B _{2g}	B _{1g} → E _g	Dq	Ds	Dt
CrF ₂		10950	14300	1095		
K ₂ CrF ₃	9050	11100	14000	1110	1710	440
Na ₂ CrF ₄	9600 [a]	11850	15200	1185	1850	440
K ₃ MnF ₆	9000	17400 [a]	19600	1740	1600	520
Na ₂ MnF ₅	12500	18000	21000	1800	2210	730
CuF ₂	7500 [a]	8800	11350	880	1435	350
	7580 [b]		12040 [b]			
K ₂ CuF ₃	7200 [a]	8900	11550	890	1410	310
	7425 [b]		12060 [b]			
RbCuF ₃		9000	11900	900		
Na ₂ CuF ₄	8200? [a]	9550	12200	955	1550	400
	9700 [b]		13700 [b]			
	A _{1g} → B _{1g}	A _{1g} → E _g	A _{1g} → B _{2g}	Dq	Ds	Dt
K ₂ CuF ₄	7800 [a]	9200	11900	410	-1500	-360
	3390 [b]	8050 [b]	9460 [b]			

[a] Schultern.

[b] Berechnete Bandenlagen.

[VB 8]

[1] J. H. van Vleck, J. chem. Physics 3, 807 (1935); W. G. Penney u. R. Schlapp, Physic. Rev. 41, 194 (1932); 42, 666 (1932).

[2] Röntgenstruktur-Untersuchung am Einkristall. — K. Knox, J. chem. Physics 30, 991 (1959).

Der Kerreffekt bei hohen Drücken und sein Zusammenhang mit Molekül- und Flüssigkeitsstruktur

E. Kuss, Hannover

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover,
am 26. Mai 1966

Die elektrische Doppelbrechung beruht nach der Langevin-Bornischen Theorie^[1] auf der Tatsache, daß in einem Molekül im Hochspannungsfeld eines Kondensators ein Dipolmoment induziert wird, das wegen der Anisotropie der Polarisierbarkeit nicht in Feldrichtung liegt. Auch Moleküle ohne permanentes elektrisches Dipolmoment werden deshalb in einem elektrischen Feld ausgerichtet, und zwar so, daß die Achse der größten Polarisierbarkeit in Feldrichtung steht.

Dieser Orientierungseffekt ist allerdings sehr klein und wirkt sich makroskopisch so aus, als würde ca. jedes zehntausendste Molekül in die Feldrichtung gestellt, während alle übrigen Moleküle die bisherige nicht orientierte Lage beibehalten. Durch die teilweise Ausrichtung der Moleküle im Feld tritt dann für Licht, das in Feldrichtung oder senkrecht dazu polarisiert ist, makroskopisch ein Unterschied in den Brechungsindizes in der neunten Dezimale auf.

Im Gaszustand oder in verdünnter Lösung gemessen, kann die elektrische Doppelbrechung aufgrund der Langevin-Bornischen Theorie zu Rückschlüssen auf die Molekülstruktur verwendet werden, wie am Beispiel des 1,2-Dichloräthy-