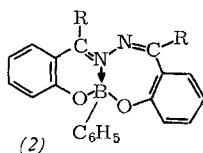
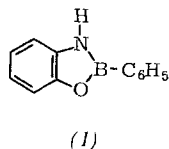
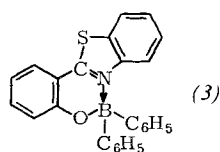


z.B. mit 8-Hydroxychinolin oder Phenylhydroxylamin^[1]. Zu größter Stabilität führen jedoch stets quasiaromatische Systeme, unabhängig von den Bindungswinkeln. So spaltet das Diphenylbor-Chelat des *o*-Aminophenols Benzol ab, unter Bildung des *B*-Phenyl-1,2-dihydro-benzo[*d*]-1-oxa-2-bora-3-azols (1).

Sehr stabile quasiaromatische Sechsring-Verbindungen des Ph₂BOH erhält man mit Chelatbildnern vom Typ des Salicylaldehyds oder der entsprechenden Azomethine^[2]. Das



Chelat aus Ph₂BOH und Salicylaldehyd ist als Reagens für primäre Amine geeignet; NH₃, NH₂OH und NH₂NH₂ reagieren ebenfalls. Eine Abspaltung von Benzol erfolgt nur, wenn die Bildung mehrkerniger Ringe – mit Hydrazin z.B. (2) – möglich ist. Zu derartigen Chelaten reagiert auch freie Borsäure^[3].



Dagegen bildet sich mit *o*-Amino-thiophenol als Aminkomponente unter H₂-Entwicklung ein Diphenylbor-Chelat (3) des 1,3-Thiazols.

In Metallchelaten vom Typ des Bis(dimethylglyoxim)-nikkels(II), Ni(DMGH)₂, mit intramolekularen Wasserstoffbrücken, lassen sich die Protonen durch Ph₂B⁺-Gruppen ersetzen^[4]. Es wurde insbesondere untersucht, ob sich analoge kationische Komplexe mit dreibindigem Bor darstellen lassen. Folgende Typen sind bekannt: [Ni(DMG)₂(BOH)₂]₃·[B₃O₆]₂ mit Boroxol-Anion, [Ni(DMG)₂Py₂(BOH)₂]Cl₂ und [Ni(DMG)₃(BPh)₂]. Versuche, anstelle von Bor andere Elemente in Ni(DMGH)₂ einzuführen, gelangen mit Sn^{IV}, wobei der dreikernige Komplex [(HDMG)Ni(DMG)SnCl₂(DMG)-Ni(DMGH)] entsteht.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 3. Februar 1967] [VB 64]

[1] F. Umland u. C. Schleyerbach, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 151 (1965).

[2] F. Umland u. C. Schleyerbach, Angew. Chem. 77, 426 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

[3] F. Umland u. B. K. Poddar, Angew. Chem. 77, 1012 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 958 (1965).

[4] F. Umland u. D. Thierig, Angew. Chem. 74, 388 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 333 (1962).

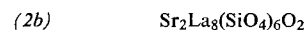
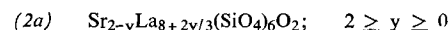
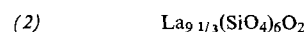
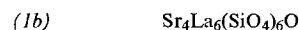
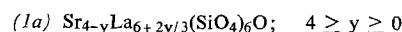
Neue Verbindungen mit Apatit- und Granatstruktur

Von H. Schwarz^[*]

Von den ternären Verbindungen M₃(X^VO₄)₂, die für M^{II} = Sr, Ba und X^V = P, As, V, Cr die gleiche Struktur besitzen, leiten sich bei diadocher Substitution der Kationen gemäß M_{3-x}^{II}M_x^I(X^VO₄)_{2-x}(X^{VI}O₄)_x für x = 2 Doppelverbindungen des Typs M^{II}M₂(X^{VI}O₄)₂ ab, die für X^{VI} = Cr, Se, S, M^I = K, NH₄, Rb, Tl und M^{II} = Sr, Pb, Ba (Ba nur für X^{VI} = Cr) ohne Ausnahme die Struktur der Modelle besit-

zen^[1]. Die Verbindungen können zumeist thermisch, oder aber durch Fällung aus sehr konzentrierten M₂X^{VI}O₄-Lösungen erhalten werden. Bei einigen ausführlicher untersuchten Systemen M₂X^{VI}O₄/M^{II}X^{VI}O₄ ergibt sich übereinstimmend, daß nur die 1:1-Doppelsalze existieren, aber keine Bereiche fester Lösungen.

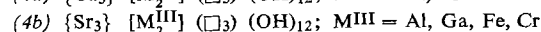
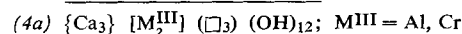
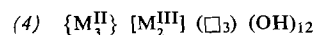
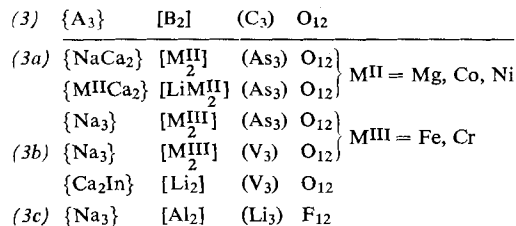
Eine zweite Art der gekoppelten Substitution führt, ausgehend vom Sr₃(PO₄)₂, zu einer Reihe ungewöhnlicher Apatite. Ersetzt man P⁵⁺ im Modell Sr₃(PO₄)₂ durch Si⁴⁺ und gleichzeitig Sr²⁺ partiell durch La³⁺ [Sr_{9-x}La_x(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x], so tritt überraschenderweise ein Strukturwechsel ein. Von x = 4,5, [Sr_{4,5}La_{4,5}(PO₄)_{1,5}(SiO₄)_{4,5}], bis x = 6, [Sr₃La₆(SiO₄)₆], liegt eine einzige Phase mit Apatitstruktur vor, während die Reaktionsprodukte für x < 4,5 eine Mischung aus Sr₃(PO₄)₂ und der apatitischen Phase für x = 4,5 darstellen. Sr₃La₆(SiO₄)₆ selbst ist mit y = 0 Glied einer Mischkristallreihe Sr_{3-y}La_{6+2y/3}(SiO₄)₆, die von y = 1 bis y = -1 existiert. Damit liegen erstmalig Verbindungen mit Apatitstruktur vor, die



auch im Kationen-Teilgitter lückenhaft sind. Ähnliche Verbindungen, (1) und (2), existieren auch im binären System La₂O₃/SiO₂. Hier bestehen allerdings nach (1a) und (2a) ausgedehnte Mischkristallreihen, die bis zu den ternären, im Kationen-Teilgitter vollständig gefüllten Silicatapatiten (1b) und (2b) reichen. Insgesamt ergibt sich im ternären System SrO/La₂O₃/SiO₂ ein ausgedehnter Mischkristallbereich mit Apatitstruktur.

Bei den Granaten (3) gab es bisher – außer den natürlichen Berzeliiten^[2] – keine Beispiele mit fünfwertigen Elementen in den Tetraederlücken, was in Anbetracht der Tatsache, daß sonst viele Beziehungen zwischen Silicaten und Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten bestehen, erstaunlich ist. Nach erfolglosen Versuchen in verschiedenen Phosphatsystemen, gelang die Darstellung einer Reihe von Arsenat-(3a) und Vanadatgranaten (3b) und bei ersten Versuchen in Fluoridsystemen die Synthese des Kryolithionits (3c). Die Verbindungen zerfallen bei höheren Temperaturen in unterschiedlicher Weise, z.B. Na₃Fe₂As₃O₁₂P₁₂ bei 900 °C, nach Bildung einer tetragonalen Phase bei 850 °C, unter Abspaltung von As₂O₃ und O₂ in α-Fe₂O₃ und Na₃AsO₄.

Neben dem Calcium-hydroxoaluminat Ca₃[Al(OH)₆]₂, das schon früh^[3] als Defektgranatstruktur (4) aufgefaßt wurde,



[1] H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 344, 41, 214 (1966); 345, 230 (1966).

[2] Z.B. W. Bubek u. F. Machatschki, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 90, 44 (1935).

[3] E. Brandenberger, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 13, 569 (1933).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

können eine Reihe weiterer „Hydrogranate“ (4a) + (4b) nach zwei Methoden erhalten werden. Generell anwendbar ist die Fällung aus Lösung; bei der zweiten, bezüglich der Reinheit der Präparate günstigeren Methode werden wasserfreie Oxometallate $3\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{M}_2^{\text{II}}\text{O}_3$ mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Als Beispiel für den oft komplexen Verlauf der thermischen Zersetzung solcher „Hydrogranate“ wird der Abbau von $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ besprochen, der über zwei Zwischenstufen erst oberhalb 900 °C zum wasserfreien $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ führt.

[Anorganische Kolloquien, Universität Göttingen, am 23. Januar 1967, und Universität Gießen, am 10. Februar 1967]

[VB 60]

Zur Chemie und Stabilität der Blei(IV)-Verbindungen

Von F. Huber[*]

Die Stabilitäts- und Strukturphänomene bei Pb(IV)- und Pb(II)-Verbindungen lassen sich mit der Tendenz zur Vervollständigung des 6s-Orbitals^[1,2] („inertes Elektronenpaar“) nicht erklären. Die Deutung der Stabilitätsabnahme der Maximalwertigkeiten in der 3. und 4. Hauptgruppe mit der Abnahme der kovalenten Bindungsstärke^[3] befriedigt nur im Fall der Chloride. Eine allgemein gültige Regel läßt sich bei Annahme der Pb(IV)-Verbindungen als intramolekulare Redoxsysteme und bei stärkerer Beachtung des ionischen Bindungsanteils ableiten^[4].

Im Gegensatz zu PbF_4 kann PbCl_4 nicht durch direkte Halogenierung von Pb(II)-Halogeniden gewonnen werden; Cl_2 oxidiert nur komplex gebundenes PbCl_2 , vermutlich gemäß $\text{PbCl}_3^+ + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{PbCl}_5]^+$ und $\text{PbCl}_4^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{PbCl}_6]^{2+}$. Aus den isolierten Hexachloroplumbaten(IV) – vorteilhaft aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2][\text{PbCl}_6]$ – wird dann PbCl_4 hergestellt. PbBr_4 , PbJ_4 , $\text{M}_2[\text{PbBr}_6]$ und $\text{M}_2[\text{PbJ}_6]$ (M = Kation) ließen sich nicht darstellen. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2]_2[\text{PbBr}_6]$ und $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}_2]_2[\text{PbJ}_6]$ ^[5] sind Halogenoplumbate(II), die das durch Oxidation freigesetzte Halogen am Chinolinium-Kation $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+$ addiert enthalten. PbCl_4 bildet Komplexe $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{Z}$, die stabiler sind als PbCl_4 , sofern Z oxidationsunempfindlich ist [Z = Pyridin, Chinolin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$]. Komplexe mit Aminen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, Äthern, usw. zersetzen sich teils schon unterhalb 0 °C mehr oder weniger schnell. Ähnliche Zusammenhänge zwischen Stabilität und Oxidationsempfindlichkeit des Kations lassen sich bei Hexachloroplumbaten(IV) nachweisen. Die Aminolyse von PbCl_4 verläuft über ein Zwischenprodukt, für das die Formel $[\text{NH}_4]_2[\text{PbCl}_4(\text{NH}_2)_2]$ abgeleitet wurde. PbCl_4 reagiert mit PCl_5 zu $[\text{PbCl}_4][\text{PbCl}_6]$, mit SbCl_5 vermutlich zum Komplex $[\text{PbCl}_2][\text{SbCl}_6]_2$.

Die Darstellbarkeit und Stabilität von Organoblei-Komplexen hängt von Zahl und Art der am Pb gebundenen anionischen Reste X und organischen Reste R ab. Donator-Acceptor-Komplexe von PbR_4 sind unbekannt, von R_3PbX instabil. Von R_2PbX_2 können, z.B. mit Pyridin, Äthylendiamin und 3-Azapentilen-1,5-diamin, Komplexe verschiedener Zusammensetzungen gewonnen werden. Die Koordinationszahl (KZ) 6 ist hierbei üblich, die KZ 5 ungewöhnlich; es gibt Hinweise für KZ 8, z.B. bei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pben}_3]\text{J}_2$. $\text{R}_2\text{PbHal}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ist als ionischer Komplex $[\text{R}_2\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{Hal}]_2$ aufzufassen.

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen
51 Aachen, Templergraben 55

[1] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik 36, 36 (1926).

[2] N. V. Sidgwick: Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry. Oxford University Press, London 1933; Ann. Reports Progr. Chem. 30, 120 (1933).

[3] R. S. Drago, J. phys. Chem. 62, 353 (1958).

[4] F. Huber, unveröffentlicht.

[5] A. Classen u. B. Zahorski, Z. anorg. allg. Chem. 4, 100 (1894).

Stereoisomere Chelate $\text{R}_2\text{Pb}(\text{ox})_2$ (Hox = 8-Hydroxychinolin) können aus R_2XPbOx durch Umsetzung mit NH_3 oder mit Hox und NH_3 hergestellt werden. In R_2XPbOx ist die Koordinationszahl vom Liganden X, von der Konzentration und der Temperatur abhängig; in Lösung liegt oft KZ 5, in festem Zustand vermutlich KZ 6 vor. Die Verbindungen $\text{RPb}(\text{ox})_3$ weichen der KZ 7 dadurch aus, daß zwei ox-Reste zweizählig und ein ox-Rest nur einzählig gebunden werden. Bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{R}_2\text{PbX}_3]$ bilden sich unter Eliminierung der Alkylreste R in Form von C_2H_6 (R = CH_3) bzw. Alkan/Alken-Gemischen (R = C_2H_5 , etc.). Halogenoplumbate(II) $\text{M}[\text{PbX}_3]$. [Chemisches Colloquium im I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, am 18. November 1966, und Chemisches Colloquium im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin, am 21. November 1966]

[VB 51]

Optisches Verhalten der Lösungen von Natrium in Ammoniak bei hohen Drucken

Von U. Schindewolf[*]

Die Lösungen von Na in NH_3 haben eine kleinere Dichte und eine größere Kompressibilität als reines NH_3 . Dies wird zurückgeführt auf die bei der Dissoziation des Na entstehenden solvatisierten Elektronen ($\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e_{\text{sol}}$). Solvatisierte Elektronen sind in einem aus NH_3 -Molekeln gebildeten Hohlraum (Käfig) sitzende Elektronen. Für den Radius der solvatisierten Elektronen ergibt sich aus dem scheinbaren Molvolumen des gelösten Na (60 bis 70 ml/mol; zum Vergleich: reines Na 23 ml/mol) ein Wert um 3,25 Å.

Die verdünnten Lösungen sind infolge starker Lichtabsorption im roten bis nahen ultravioletten Spektralbereich tiefblau (Maximum der Absorption bei 1,5 μ ; maximaler Extinktionskoeffizient $4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Absorption wird auf einen Übergang der Elektronen vom 1s- zum 2p-Zustand in einem wasserstoff-ähnlichen Potential zurückgeführt, in Parallele zur Lichtabsorption der F-Zentren (Elektronen auf Anionenplätzen in Ionenkristallen). Die Energie des Überganges ist in 1. Näherung (Kastenpotential) umgekehrt proportional dem Radiusquadrat des den Elektronen zur Verfügung stehenden Hohlraums. Die quantenmechanische Rechnung ergibt unter Verwendung des angegebenen Radius der solvatisierten Elektronen Übereinstimmung mit der gemessenen Übergangsenergie.

Die erhöhte Kompressibilität der Lösungen läßt erwarten, daß die solvatisierten Elektronen stärker kompressibel sind als reines NH_3 . Wegen des Zusammenhanges zwischen dem Radius der solvatisierten Elektronen und der Energie des Elektronenüberganges sollte sich ihre Kompressibilität aus der bei Druckeinwirkung zu erwartenden Verschiebung des Absorptionsmaximums ins Kurzwellige abschätzen lassen. Die Absorptionsspektren verdünnter Na- NH_3 -Lösungen bei Drucken bis zu 2000 atm zwischen -60 und +20 °C wurden in einer Hochdruckkuvette untersucht. Wegen der starken Absorption der Lösungen wurde der Lichtweg kleiner als 10^{-2} cm gehalten.

Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Vorstellungen: bei Druckeinwirkung wird durch Kompression des solvatisierten Elektrons das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschoben (1000 Å/1000 atm). Dagegen verschiebt sich das Absorptionsmaximum bei Temperatursteigerung ins Langwellige (1000 Å/40 °C). Diese Verschiebung kann durch eine thermische Ausdehnung der solvatisierten Elektronen gedeutet werden.

Für die Koeffizienten der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung der solvatisierten Elektronen erhält man

[*] Doz. Dr. U. Schindewolf
Institut für Kernverfahrenstechnik
der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe