

Die sorgfältige Fraktionierung der niedrigsiedenden Anteile gestattete den IR-Vergleich des Chromans mit einem authent. Präparat, welches aus 3-Phenoxy-propanol-(1) mit Zinkchlorid²³⁾ bereitet wurde; farbl. Öl mit Sdp.₁₀ 86–87% und n_D^{20} 1.538. Auch beim Chroman ließ sich eine Spaltung der Ätherbindung mit Lithium-diäthylamid erzielen.

Die Destillation des basischen Produkts bei 163–173° (Badtemp.)/10 Torr führte zu einem farbl. Öl, dessen IR-Spektrum die CH-Wagging-Schwingungen *o*- und *m*-disubstituierter Benzolderivate sowie die Bande der alkoholischen Hydroxylgruppe zeigt; wir vermuten ein Gemisch aus 3-[*o*-Diäthylamino-phenyl]- und 3-[*m*-Diäthylamino-phenyl]-propanolen-(1).

Beim Versuch Nr. 3 der Tab. 3 wurde das ganze Lithium-diäthylamid zu Beginn zugegeben. Bei Nr. 4 der Tab. 3 ließen wir 48 mMol XIV in 250 ccm Benzol innerhalb von 60 Stdn. in die unter Rückfluß siedende Suspension von 10 g Natriumamid in 300 ccm Benzol einfließen und kochten anschließend noch 15 Stdn.

²³⁾ R. E. RINDFUSZ, J. Amer. chem. Soc. **41**, 665 [1919].

WILHELM KLEMM, CLAUß BRENDel und GÜNTHER WEHRMEYER

Das magnetische Verhalten von Ferraten(VI)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 4. April 1960)

Herrn Professor Fritz Arndt zum 75. Geburtstag

Die Feststellung der magnetischen Eigenschaften von Kaliumferrat(VI) ist dadurch erschwert, daß die Präparate immer etwas ferromagnetische Verunreinigungen enthalten. An Gemischen von K_2FeO_4 mit KCl sowie an Mischkristallen von Kaliumsulfat und Kaliumferrat wurden solche Messungen bei 90, 195 und 290° K durchgeführt und magnetische Momente zwischen 2.8 und 2.9 Bohrsche Magnetonen erhalten. Außerdem wurde Caesiumferrat(VI) untersucht, das man aus $CsO_2 + Fe_2O_3$ im Sauerstoff-Strom bei 260° erhält. Es besitzt ebenfalls ein Moment, das dem Spin-Wert von zwei Magnetonen entspricht. — Verbindungen mit MeO_4^{x-} -Gruppen mit 1, 2 und 3 d-Elektronen zeigen das dem Spin-Moment dieser Elektronen entsprechende magnetische Moment, wobei das Curiesche Gesetz in der Regel annähernd erfüllt ist. Für die Bindungen zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoff kommen wahrscheinlich sp^3 -Zustände in Frage.

1. Kaliumferrat(VI) (C. BRENDel)

Über die magnetische Suszeptibilität von Kaliumferrat(VI) liegt eine Mitteilung von H. J. HROSTOWSKI und A. B. SCOTT¹⁾ vor.

Das von den genannten Autoren bei 26° untersuchte Präparat mit 97% Kaliumferrat(VI) war stark feldstärkenabhängig. (Die Mol-Suszeptibilität schwankte bei Feldern zwischen 1750 und 8150 Oe zwischen 8150 und $5690 \cdot 10^{-6}$.) Die Extrapolation auf $H = \infty$ führte zu

¹⁾ J. chem. Physics. **18**, 105 [1950].

einem χ_{Mol} -Wert von $3920 \cdot 10^{-6}$ und einem effektiven Moment von 3.06 Bohrschen Magnetonen. Messungen bei anderen Temperaturen wurden nicht durchgeführt.

Wir haben uns bemüht, das Moment von Kaliumferrat(VI) etwas genauer zu bestimmen. Insbesondere war die Temperaturabhängigkeit von Bedeutung; effektive Momente, die nur bei einer Temperatur gemessen sind, haben eigentlich nur sehr geringe Bedeutung.

Zur Darstellung folgten wir der Vorschrift von B. HELFERICH und K. LANG²⁾. Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, Präparate zu erhalten, deren Feldstärkenabhängigkeit wesentlich geringer war als die von HROSTOWSKI und SCOTT. Bei der Darstellung nach HELFERICH und LANG wird das Gemisch von K_2FeO_4 und KCl mit anhaftendem KOH, welches man nach dem Ausfällen in starker Kalilauge erhält, mit reinem Methanol behandelt, um KCl und KOH aufzulösen. Offensichtlich findet dabei bereits eine geringfügige Reduktion statt, die zu ferromagnetischen Verunreinigungen führt.

Wir haben daher diese Behandlung stark abgekürzt und nur einmal mit eiskaltem Methanol extrahiert. Dabei erhielten wir Präparate, die zwar noch 40–50 Gew.-% KCl enthielten, aber eine wesentlich geringere Feldstärkenabhängigkeit zeigten. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung von Messungen an solchen Gemischen. Die Feldstärkenabhängigkeiten halten sich, insbesondere bei Raumtemperatur und 195° K, in erträglichen Grenzen. Bei 90° K sind sie etwas größer, doch ist auch hier eine leidlich sichere Extrapolation auf $H = \infty$ möglich. Obwohl zwischen den beiden Präparaten nicht unerhebliche Differenzen in den Absolut-Werten bestehen, zeigen diese:

1. der Wert von HROSTOWSKI und SCOTT bei Raumtemperatur wird im wesentlichen bestätigt,
2. die Temperaturabhängigkeit der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} ist sehr gering. Das CURIESche Gesetz ist also im wesentlichen erfüllt.

Tab. 1. Messungen an $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{KCl}$ -Gemischen

Der Faktor 10^{-6} ist überall weggelassen; die χ_g -Werte beziehen sich, von links nach rechts, auf die maximalen Feldstärken $H_{\text{max}} = 1389, 2771, 4134, 5452$ Oe

Probe	$T^\circ \text{K}$	χ_g	χ_∞	$\chi_{\text{Mol, kor.}}$	μ_{eff}
I	291	7.3 ₀ ; 7.3 ₂ ; 7.3 ₇ ; 7.4 ₀	7.4	3310	2.8 ₀
46.9% K_2FeO_4	195	15.3; 13.3; 12.9; 12.6	11.0	4840	2.7 ₅
53.1% KCl	90	33.9; 30.2; 27.8; 27.1	~24	10400	2.75
II	291	13.6; 13.3; 12.9; 12.9	11.6	3920	3.0 ₃
60.9% K_2FeO_4	195	20.2; 19.9; 19.4; 18.9	16.0	5350	2.89
39.1% KCl	90	55.2; 48.5; 45.8; —	~34	11200	2.85

Um den Wert weiterhin zu sichern, wurden *Mischkristalle* des K_2FeO_4 mit K_2SO_4 und K_2CrO_4 dargestellt, wie sie von HELFERICH und LANG beschrieben wurden.

Zu ihrer Darstellung wurden in Sulfat- bzw. Chromat-Lösungen in 2n KOH durch eine Glasfritte Lösungen von nach HELFERICH und LANG hergestelltem KCl-freiem K_2FeO_4 in 2n KOH einfiltriert und mit 13n KOH gefällt. Lösung und Niederschlag wurden in Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt und nach 1 Stde. filtriert und mit Methanol/Äther getrocknet.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 263, 169 [1950].

Bei der Untersuchung dieser Niederschläge erlebten wir zwei Enttäuschungen. Ein Teil der Niederschläge enthielt einen großen Teil des Eisens in dreiwertiger Form; der Oxydationswert war viel zu niedrig, die magnetische Suszeptibilität viel zu hoch. Wir vermuten, daß sich hier zum Teil Kalium-Eisenaun ausgeschieden hatte, ohne daß wir angeben können, inwiefern die Versuchsbedingungen hier anders waren als in den Fällen, bei denen sich wirklich Mischkristalle bildeten. Wir haben den Eindruck, daß dies irgendwie mit der Keimbildungsgeschwindigkeit zu tun hatte: fiel der Niederschlag schnell, so enthielt er nur Fe^{6+} ; fiel der Niederschlag langsam, so enthielt er dreiwertiges Eisen.

Zum anderen hatten wir in Anbetracht der von Lang und Helferich gefundenen größeren Beständigkeit der Mischkristalle gehofft, daß die Präparate geringere ferromagnetische Verunreinigungen enthielten. Das traf nur in wenigen Fällen zu. Wir haben kein Präparat erhalten, das feldstärkenunabhängig war. Insbesondere bei den Chromat-Mischkristallen war die Feldstärkenabhängigkeit recht groß, so daß eine Extrapolation auf $H = \infty$ schon recht unsicher ist. Bei den Sulfat-Mischkristallen lagen die Verhältnisse etwas besser, etwa so wie bei Tab. 1.

Wir geben in Tab. 2 eine Zusammenstellung von Messungen an zwei derartigen Proben. Die Werte führen ebenfalls zu nur wenig temperaturabhängigen μ_{eff} -Werten; sie entsprechen denen der Tab. 1. Auch die Werte aus Chromat-Mischkristallen sind etwa in der gleichen Größe; sie sollen hier nicht im einzelnen angeführt werden.

Tab. 2. $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ -Mischkristalle
Vgl. die Erläuterungen zu Tab. 1

Probe	$T^\circ \text{K}$	χ_g	χ_∞	$\chi_{\text{Mol, kor.}}$	$\mu_{\text{eff.}}$
I	295	9.1 ₃ ; 9.0 ₉ ; 9.0 ₈ ; 9.0 ₇	9.0 ₄	3710	2.9 ₅
50.3 % K_2FeO_4	195	21.0; 19.9; 19.2; 18.8	14.0	5660	2.9 ₇
49.7 % K_2SO_4	90	55.0; 49.7; 45.7; 43.4	31.5	12550	2.9 ₆
II	295	10.6; 10.3; 10.1; 9.9 ₉	9.3	3720	2.9 ₅
51.5 % K_2FeO_4	195	21.1; 19.2; 18.0; 17.3	14.0	5530	2.9 ₄
48.5 % K_2SO_4	90	46.0; 43.3; 41.5; 40.3	33	12500	2.99

Zusammenfassend konnte bestätigt werden, daß das magnetische Moment für Kaliumferrat(VI) in dem untersuchten Temperaturbereich recht genau dem Spin-Wert für zwei Elektronen (2.83 Magnetonen) entspricht; das CURIESCHE Gesetz ist bei den Mischkristallen mit K_2SO_4 gut erfüllt; bei reinem K_2FeO_4 könnte ein kleiner Θ -Wert vorhanden sein.

Ob die kleinen Abweichungen der gefundenen Momente gegenüber 2.83 reell sind, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden; möglicherweise liegen geringe Beimengungen des sehr stark magnetischen Fe^{3+} vor, die etwas zu hohe Werte vortäuschen; die analytisch gefundenen Oxydationswerte lagen meist eine Idee niedriger als $6+$.

2. Caesiumferrat(VI) (G. WEHRMEYER³⁾)

Bei einem früheren Versuch hatten wir geglaubt, durch Erhitzen eines Gemisches von $2 \text{K}_2\text{O}$ und Fe_2O_3 im O_2 -Strom auf 150° Kaliumferrat(VI) erhalten zu haben. Bei späteren,

³⁾ G. WEHRMEYER, Dissertat. Univ. Münster 1957.

eingehenderen Versuchen konnten wir dieses Ergebnis nicht reproduzieren, vielmehr trat jetzt erst Reaktion oberhalb von 210° auf; es bildete sich ein Gemisch von $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{VO}_4}$, $\text{KFe}^{\text{III}}\text{O}_2$ und nicht umgesetztem Fe_2O_3 . Das ist auch verständlich, da sich K_2FeO_4 oberhalb von 150° bereits mit merklicher Geschwindigkeit zersetzt.

Ganz entsprechend verhielten sich Gemische aus Rubidium- und Eisen(III)-oxid; hier erhielt man bei Temperaturen zwischen 250 und 350° $\text{Rb}_3\text{Fe}^{\text{VO}_4}$ und $\text{RbFe}^{\text{III}}\text{O}_2$, aber kein $\text{Rb}_2\text{Fe}^{\text{VO}_4}$.

Dagegen läßt sich *Caesiumferrat* (VI) glatt synthetisieren. Nach l. c.⁴⁾ hergestelltes $\text{CsO}_{1.93}$ reagierte mit Fe_2O_3 im O_2 -Strom bei allmählich auf 260° gesteigerter Temperatur im Verlauf von 200–300 Stdn. zu violett-schwarzem Cs_2FeO_4 (Zusammensetzung nach der Gewichtsänderung $\text{Cs}_2\text{FeO}_{3.98}$ bzw. $\text{Cs}_2\text{FeO}_{3.99}$; nach dem analytisch ermittelten Oxydationswert $\text{Cs}_2\text{FeO}_{3.93}$). Wurde die Temperatur bei der Darstellung auf 350° gesteigert, so war die Substanz gesintert, und die Gewichtsabnahme war etwas zu gering (nach der Gewichtsänderung $\text{Cs}_2\text{FeO}_{3.93}$; beginnende Zersetzung oder Verdampfung von Cs_2O bzw. Cs_2O_2 ?⁵⁾). Daß wirklich Cs_2FeO_4 vorlag, ergab sich aus dem Röntgendiagramm, das dem des Cs_2CrO_4 praktisch gleich ist. Da Cs_2CrO_4 mit K_2CrO_4 isotyp ist⁶⁾, kristallisiert auch Cs_2FeO_4 im H_6^- -Typ.

Tab. 3. Magnetisches Verhalten von Cs_2FeO_4
Vgl. die Erläuterungen zu Tab. 1

$T^\circ \text{K}$	χ_g	χ_∞	$\chi_{\text{Mol. kor. für Diamagn. u. Gehalt an CsFeO}_2}$	μ mit $\Theta = -25^\circ$
294	8.8 ₄ ; 8.4 ₅ ; 8.2 ₂ ; 8.0 ₃	7.5	3000	2.78
195	12.4; 11.8; 11.5; 11.3	10.8	4280	2.73
90	23.9; 23.4; 23.1; 22.9	22.2	8740	2.84

Die magnetischen Eigenschaften eines so hergestellten Präparats von Cs_2FeO_4 gibt Tab. 3. Auch hier ist eine geringe Feldstärkenabhängigkeit vorhanden. Das aus den Messungen abgeleitete Moment entspricht wiederum dem Spin von 2 Elektronen. Auffällig ist, daß die Werte zu einem allerdings geringen Θ -Wert führen.

3. Das magnetische Verhalten von MeO_4^{x-} -Komplexen der Übergangsmetalle

Im Laufe der letzten Jahre ist in unserem Institut das magnetische Verhalten einer Reihe von Oxo-Komplexen der Übergangsmetalle untersucht worden, bei denen – soweit man es bisher übersehen kann – in der Kristallstruktur MeO_4^{x-} -Inseln vorliegen. Wie Tab. 4 zeigt, ist das magnetische Verhalten dieser Stoffe leicht zu übersehen. Das Curiesche Gesetz $\chi \cdot T = C$ wird in der Regel befolgt, oder aber es liegen nur geringe Abweichungen vor [kleine Θ -Werte im Curie-Weißschen Gesetz $\chi \cdot (T - \Theta) = C$]. Die magnetischen Momente entsprechen durchweg recht genau dem Spin-Wert, den man erwartet, wenn man sich die Komplexe aus Ionen aufgebaut denkt (z. B. $\text{Fe}^{6+}\text{O}_4^{2-}$). Die Ferrate(VI), über die die vorliegende Arbeit berichtet, fügen sich dem gut ein.

⁴⁾ K. WAHL, W. KLEMM und G. WEHRMEYER, Z. anorg. Chem. **285**, 322 [1956].

⁵⁾ Vgl. W. KLEMM und H. SCHARF, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 263 [1960].

⁶⁾ A. J. MILLER, Z. Kristallorg., Mineralog. Petrogr., Abt. A **99**, 32 [1938].

Tab. 4. Magnetische Eigenschaften von Verbindungen mit MeO_4^{3-} -Komplexen

Substanz	Zahl der d-Elektronen im Zentralion	μ in Bohrschen Magnetonen ber. gef.	Θ		
LaCrVO ₄ ⁷⁾	1	1.73	1.76	~ 0	
YCrVO ₄ ⁷⁾			1.80	~ 0	
Ba ₃ [CrVO ₄] ₂ ⁸⁾			1.72	~ 0	
K ₂ [MnVO ₄] ⁹⁾			1.73	~ 0	
Ba ₂ CrVO ₄ ^{8, 10)}	2	2.83	2.82	~ 0	
Na ₃ [MnVO ₄] · 10 H ₂ O ¹¹⁾			2.8	~ 0	
Sr ₅ [MnVO ₄] ₃ OH ¹²⁾			2.8 ₃	~ 10	
Ba ₅ [MnVO ₄] ₃ OH ¹²⁾			2.8 ₃	~ 14	
Ba ₃ [MnVO ₄] ₂ ¹²⁾			2.8 ₃	~ 39	
K ₃ [MnVO ₄] ¹²⁾			2.6 ₈ ¹³⁾	} ~ 5	
Rb ₃ [MnVO ₄] ¹³⁾			2.6 ₁ ¹³⁾		
Cs ₃ [MnVO ₄] ¹³⁾			2.5 ₇ ¹³⁾		
K ₂ [FeVO ₄] ¹⁴⁾				2.8—2.9	~ 0
Cs ₂ [FeVO ₄] ¹⁴⁾				2.7 ₈	~ 25
K ₃ [FeVO ₄] ¹⁵⁾	3	3.87	3.6—3.7 ¹⁶⁾	?	
Rb ₃ [FeVO ₄] ¹³⁾					

Nun ist in solchen Komplexen die Annahme von Ionenbindung sicherlich eine schlechte Näherung; es werden Atombindungen zwischen Metall-Zentralatom und den Sauerstoffteilchen mit einem gewissen Anteil von Doppelbindung vorliegen. Diese einfachen Bindungen können sich von sehr verschiedenen Zuständen ableiten: Reguläre Tetraeder sind zu erwarten bei sp^3 und d^3s , verzerrte bei d^2sp , dp^3 und d^3p ¹⁷⁾; 2 starke π -Bindungen sind zusätzlich nur bei sp^3 und d^3s möglich. Liegen sp^3 -Bindungen vor, so bestehen in keinem Falle Schwierigkeiten: es können dann in allen Fällen 2 einfache und 2 Doppelbindungen vorliegen. Bei d^3s -Bindungen würden bei $[\text{FeVO}_4]^{3-}$ Schwierigkeiten bestehen; da im Fe^{5+} bereits drei d-Elektronen vorliegen, könnten die d-Niveaus für die Fe—O-Bindungen nur dann benutzt werden, wenn zwei der d-Elektronen des Fe^{5+} antiparallel stünden; das widerspricht dem experimentellen Befund. Außerdem wären bei d^3s -Bindungen keine Plätze für Doppelbindungen mehr verfügbar. Es spricht also alles dafür, daß es sich bei den Metall-Sauerstoff-Bindungen um sp^3 -Bindungen handelt.

7) W. KLEMM; an Präp. von H. SCHWARZ, Karlsruhe, gemessene Werte, unveröffentlicht.

8) W. KLEMM, vgl. R. SCHOLDER, Z. angew. Chem. **66**, 461 [1954].

9) K. A. JENSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 47 [1938].

10) Diese Verbindung enthält keine CrO_4^{4-} -Ionen.

11) W. KLEMM und J. KRAUSE, Z. angew. Chem. **63**, 396 [1951].

12) W. KLEMM und J. KRAUSE, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 160 (1955).

13) Die Präparate enthielten möglicherweise etwas $[\text{MnVO}_4]^{2-}$.

14) Vgl. diese Mitteilung.

15) K. WAHL, W. KLEMM und G. WEHRMEYER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 20 [1956].

16) Diese Präparate waren nicht 100-proz.

17) Vgl. H. EYRING, J. WALTER und G. E. KIMHALL, Quantum Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., Chapman & Hall, Ltd., New York und London 1949, S. 231.