

Bild 1
IR-Spektrum von Yttriummonochloracetat-dihydrat (ausgezogene Linie in KBr, gestrichelte Linie in Nujol)

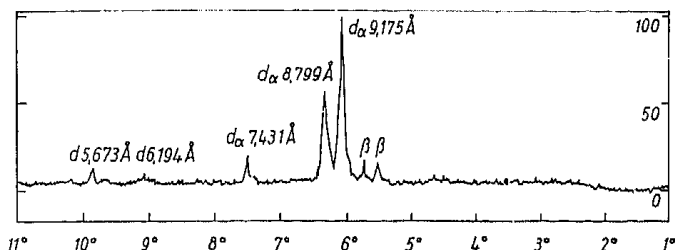
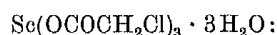


Bild 2
Diffraktogramm von Yttriummonochloracetat-dihydrat (Fe K α -Strahlung)

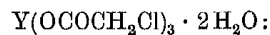
Äthylester einsetzen, der hydrolysiert wurde. Eine ähnliche Methode haben wir schon früher zur Darstellung von Alkalinitriten mit Vorteil angewendet [6].

Die Seltenerdoxide (0,01 Mol) wurden mit wasserhaltigem Monochloressigsäureäthylester (1,5facher Überschuß) versetzt und 30 Tage bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Umschütteln reagieren gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Einengen im Vakuum wurden die isolierten Kristalle an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Ausbeute: 85 bis 95% d. Th.) Präparate der gleichen Zusammensetzung wurden durch Neutralisation der freien Monochloressigsäure mit den entsprechenden Oxiden erhalten. Das Scandium- und das Lanthansalz wurden als Trihydrat gewonnen, während das Yttriumsalz ein Dihydrat bildete. In [5] ist das Lanthansalz als Dihydrat beschrieben.

Zur Analyse der Salze wurden die Metalle gravimetrisch bzw. komplexometrisch [1], [2] sowie C, H und Cl organisch mikronalytisch bestimmt.



	% Sc	% C	% H	% Cl
ber.:	11,88	18,98	3,19	28,02
gef.:	11,96	19,01	3,20	28,99
	11,90	19,11	3,22	27,81
				27,79



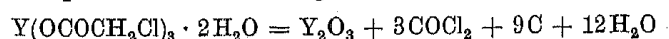
	% Y	% C	% H	% Cl
ber.:	21,93	17,78	2,49	26,23
gef.:	21,96	18,44	2,53	25,98
	21,74	18,56	2,54	26,23
				26,29
				26,42



	% La	% C	% H	% Cl
ber.:	29,34	15,22	2,55	22,47
gef.:	28,98	15,74	2,35	22,11
	29,05	15,44	2,45	22,53
				22,84

Das Dihydrat des Yttriumsalzes zersetzt sich thermisch analog dem Scandiumsalz [1]–[3].

Entsprechend der Gleichung



entweicht dabei Phosgen, während das Oxid und Kohlenstoff als Rückstand verbleiben.

Das IR-Spektrum (Bild 1) (KBr- bzw. Nujol-Technik, IR-Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325) des bisher nicht beschriebenen Dihydrates des Yttriumsalzes ähnelt den Spektren des Scandium- [1], [2], Lanthan-, Praseodym- und Neodymsalzes [5]. Die Aufspaltung der symmetrischen COO-Valenzschwingungsbande (1392 und 1430 cm^{-1} bzw. 1420 cm^{-1}) wird auch hier beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde von A. I. Grigorjev und V. M. Maximov [7] an Acetaten der Seltenerdmetalle beobachtet. Die Bande bei 1258 cm^{-1} , die keiner Valenzschwingung entspricht, ist der CH_2 -Gruppe (w) zuzuordnen. Die asymmetrische COO-Valenzschwingung liegt bei 1590 cm^{-1} . Die im Bereich 3300–3550 cm^{-1} beobachteten OH-Valenzschwingungen beweisen, daß die Chloracetathydrate freies Wasser enthalten; koordinativ gebundenes Wasser absorbiert bei 3330 cm^{-1} , wie aus dem Spektrum des wasserfreien Scandiumsalzes, in dem diese Schwingung fehlt [1], [2], ersichtlich ist. Die Hydrate des Yttriumsalzes spalten leicht Wasser ab, so daß die entsprechende Schwingung im Spektrum fehlt. Die Bande bei 790 cm^{-1} entspricht der C–Cl-Valenzschwingung und die bei 935 cm^{-1} der C–C-Valenzschwingung.

Das Yttriumsalz unterscheidet sich in der Kristallstruktur von den Salzen des Scandiums [4], Lanthans, Praseodyms und Neodyms [5]. Zur Bestimmung der Diffraktionswinkel wurde eine Geigerflex-D8C-Apparatur eingesetzt: Strahlung Fe K α (1,93728 Å), 27 kV, 10 mA, Mn-Filter. Bild 2 zeigt das Diffraktogramm.

Literatur

- [1] Pokorný, J.: Chem. Zvesti 19, 635 (1965)
- [2] Pokorný, J.: Dissertation, Chemische-technologische Hochschule Prag, 1966
- [3] Pokorný, J.: Sci. Pap. VŠCHT Praha B 12, 141 (1968)
- [4] Pokorný, J., u. J. Wanková: Sci. Pap. VŠCHT Praha G 9, 59 (1967)
- [5] Krihnamurthy, S. S., u. S. Soundararajan: J. less-common Metals 16, 1 (1968)
- [6] Petrá, F., u. J. Pokorný: Chem. Listy 51, 964 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 520 (1958)
- [7] Grigorjev, A. I., u. V. N. Maksimov: J. anorg. Chem. [UdSSR] 9, 1060 (1964)

Josef Pokorný und František Petrá, Institut der Anorganischen Chemie, Chemisch-technologische Hochschule Prag

eingegangen am 14. April 1972

ZCM 3798

Zur Konstitution der Silicatanionen des Kupferäthylendiaminsilicats der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$

Eine soeben erschienene Veröffentlichung von Smolin [1] über die Kristallstrukturbestimmung des Kupferäthylendiaminsilicats veranlaßt uns, die folgenden Ergebnisse chemischer Untersuchungen an dieser Verbindung zu veröffentlichen.

Untersucht wurde ein nach Prichidko [2] hergestelltes Kupferäthylendiaminsilicat ($\text{Cu}\text{ÄS}$) der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{en} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$. Als Untersuchungsmethoden

wurden die Papierchromatographie [3], die Molybdätmethode [4], die Protonenresonanzspektroskopie und die Silylierungsmethode [5] verwendet.

Zur Bestimmung des Kondensationsgrades der Silicatanionen wurde das CuÄS in 0,1 n HCl bei 0 °C gelöst, mit Molybdän-säure versetzt und die Bildung der Silicomolybdänsäure colorimetrisch [4] verfolgt. Aus Bild 1 geht hervor, daß die Molybdätreaktionskurve des CuÄS identisch mit der des Tetramethylammoniumsilicats ist, das aus Doppelvierring-silicatanionen [6] aufgebaut ist. Das deutet darauf hin, daß im CuÄS Doppelvierringsilicatanionen vorliegen. Aus den Molybdätreaktionskurven allein ist jedoch nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob tatsächlich molekulareinheitliche Anionen oder aber Anionengemische vorliegen. Zur Klärung dieser Frage wurde das CuÄS mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht. Bild 2, Bahn II zeigt das Chromatogramm des CuÄS, auf dem im wesentlichen nur ein Fleck zu erkennen ist, der sich in der gleichen Position befindet wie der des Tetramethylammoniumsilicats. Daraus ergibt sich, daß die Silicatanionen im CuÄS molekulareinheitlich sind und die Konstitution von Doppelvierringsilicatanionen besitzen.

Zur Erhärtung dieses Befundes wurde das Protonenresonanzspektrum des festen CuÄS bei 26 MHz und -110 °C aufgenommen. Bild 3 zeigt die erste Ableitung des ¹H-Resonanzspektrums des CuÄS, in dem deutlich nur ein Signal mit einer Linienbreite von 18 ± 1 Gauß zu erkennen ist. Dieses Signal ist den NH₂-Protonen des Äthylendiamins und den Protonen des Kristallwassers zuzuordnen. Das Fehlen einer schmalen Komponente von etwa 1-3 Gauß weist darauf hin, daß keine ≡Si-OH-Gruppen im CuÄS enthalten sind. Daraus ergibt sich in Verbindung mit der analytischen Zusammensetzung, daß pro SiO₄-Tetraeder 3 Sauerstoffatome ≡Si-O-Si≡-Bindungen zu anderen SiO₄-Tetraedern eingehen, während die vierte Valenz des SiO₄-Tetraeders durch das Kation abgesättigt wird. Somit bestätigen auch die ¹H-Resonanzuntersuchungen, daß ein dreidimensional aufgebautes Silicatanion vorliegen muß.

Aus dem CuÄS wurde außerdem mit Hilfe der Silylierungsmethode [5] der Trimethylsilylester der dem CuÄS zugrunde liegenden Kieselsäure hergestellt. In 32%iger Ausbeute wurden farblose Kristalle eines Trimethylsilyl-Kieselsäureesters der Zusammensetzung 25,4% C, 6,0 % H und 38,3% Si erhalten. Kryoskopische Molmassebestimmungen der Kristalle in Benzol ergaben eine Molmasse von M = 1079 ± 40. Hochauflösende Protonenresonanzuntersuchungen einer Lösung des Esters in CCl₄ zeigten ferner, daß die dem CuÄS zugrunde liegende Kieselsäure vollständig verestert wurde und keine freien ≡Si-OH-Gruppen in der kristallinen Substanz mehr vorlagen.

In Tab.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen am CuÄS-Ester denen des TMAS-Esters gegenübergestellt.

Tabelle 1
Analysendaten und Molmassen

	CuÄS-Ester	TMAS-Ester	berechnet für [(CH ₃) ₃ SiOSiO _{1,5}] ₈
C in %	25,4	25,1	25,5
H in %	6,0	5,9	6,4
Si in %	38,3	40,7	39,7
Mol-Masse	1079 ± 40	1093 ± 33	1129

Diese Ergebnisse stimmen recht gut mit den Eigenschaften des Trimethylsilylesters der Doppelvierring-Kieselsäure [(CH₃)₃SiOSiO_{1,5}]₈ überein, die erstmalig von uns aus dem Tetramethylammoniumsilicat (TMAS) [6] hergestellt wurde. Außerdem zeigen die Guinieraufnahmen und die IR-Spektren der Ester des CuÄS und TMAS eine gute Übereinstimmung.

Aus den gleichen Molybdätreaktionskurven und papierchromatographischen Positionen des CuÄS und des TMAS und der Bildung des gleichen Trimethylsilylesters geht hervor,

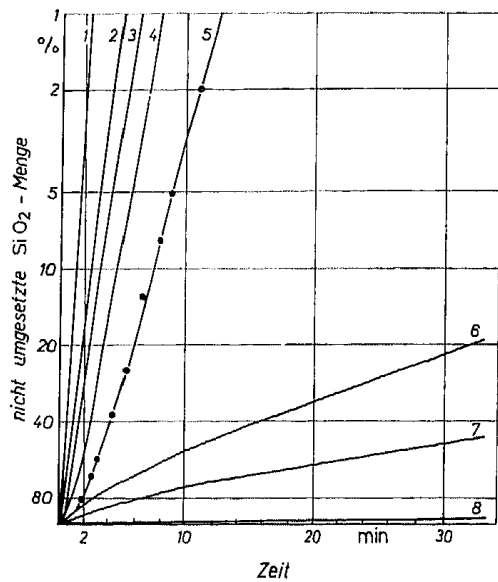


Bild 1
Molybdätreaktionskurven von Testsilicaten mit unterschiedlicher Anionenstruktur und des CuÄS;
1 Mono-, 2 Di-, 3 Cyclotetra-, 4 Cyclohexa-, 5 Doppelvierring-, 6 Poly-, 7 Doppelketten-, 8 Phyllosilicat, —●— CuÄS

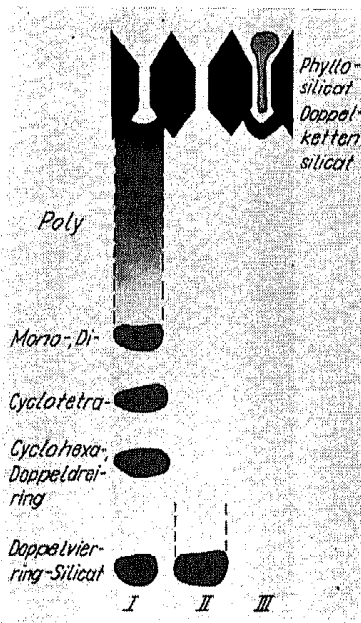


Bild 2
Papierchromatogramme von Testsilicaten mit unterschiedlicher Anionenstruktur (Bahn I und III) und des CuÄS (Bahn II)



Bild 3
¹H-Kernresonanzspektrum vom festen CuÄS bei -110 °C (1. Ableitung)

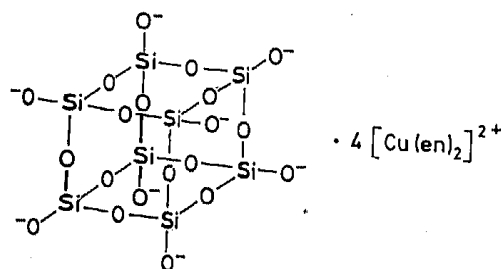


Bild 4
Konstitutionsschema des CuÄS

daß im CuÄS und TMAS der gleiche Silicatanionentyp vorliegt.

Das Kupferäthylendiaminsilicat besitzt somit die Konstitution eines Doppelvierringsilicats (Tetraanhydridobiscycloctetrasilicats) der Formel $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Bild 4 zeigt das Konstitutionsschema des CuÄS.

Dieses Ergebnis der chemischen Untersuchungen wird durch die erwähnte Kristallstrukturuntersuchung von Smolin (Institut für Silikatchemie in Leningrad) voll bestätigt.

Frau J. Cichocki und Frau U. Bötcher danken wir für die Mitarbeit sowie Herrn Dr. A.-R. Grimmer und Herrn Dr. E. Gründemann für die ¹H-Kernresonanzuntersuchungen.

Literatur

- [1] Smolin, Y. J., Šepeljev, Y. F., u. J. K. Butikova: Kristallographie, [UdSSR] 17, 15 (1972)
- [2] Priclidko, N. E., Molčanova, O. S., u. W. S. Molčanov: Ber. Akad. Wiss. UdSSR 86, 83 (1952)
- [3] Wicker, W., u. D. Hoebbel: Z. anorg. allg. Chem. 366, 139 (1969)
- [4] Thilo, E., Wicker, W., u. H. Stade: Z. anorg. allg. Chem. 340, 261 (1965)
- [5] Lentz, C. W.: Inorg. Chem. [Washington] 3, 574 (1964)
- [6] Hoebbel, D., u. W. Wicker: Z. anorg. allg. Chem. 384, 43 (1971)

Dagobert Hoebbel und Wolfgang Wicker, Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

eingegangen am 1. Juni 1972

ZCM 3840

Ligandenaustauschreaktionen am Nitridodichlorobis(triphenylphosphin)-rhenium(V), $[\text{ReNCl}_2(\text{Ph}_3)_2]$ [1]

Wie der inzwischen von Chatt et al. aufgeklärte Reaktionsmechanismus der Bildung von Nitrido-Komplexen des Typs $[\text{ReNX}_2(\text{PR}_3)_n]$ (mit X = Cl, Br; PR_3 = monotert. Phosphin; n = 2, 3) durch Abbau von Hydrazin zeigt, hat das monotertiäre Phosphin in dieser Reaktion auch die Aufgabe, als Reduktionsmittel zu fungieren und einen am Rheniumatom verbliebenen Oxo-Liganden aus der Koordinationssphäre zu entfernen [2]. Die Darstellung entsprechender Nitrido-Komplexe mit N-Donatoren, wie Pyridin (py), 2,2'-Dipyridyl (dipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen), als Neutral-liganden konnte daher auf diesem Wege nicht gelingen, da die genannten N-Basen unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht als Reduktionsmittel wirken können. Solche Komplexe sollten durch Ligandenaustauschreaktionen zugänglich sein.

Erhitzt man das $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit Pyridin im Molverhältnis 1:15 in Benzol am Rückfluß, so beobachtet man im Verlauf weniger Stunden eine vollständige Umwandlung der ziegelroten Blättchen der Ausgangsverbindung in ein schwarzbraunes, kristallines Produkt, das nachweislich kein Triphenylphosphin mehr enthält und elementaranalytisch als $[\text{ReNCl}_2(\text{py})_3]$ (I) identifiziert werden konnte (s. Tab. 1). Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieses neuen Nitrido-Komplexes ist eine bereits bei längerem Stehen bei Raumtemperatur zu beobachtende Pyridinabspaltung, die bei Extraktion mit Tetrahydrofuran quantitativ zu einem Bis(pyridin)-Komplex, $[\text{ReNCl}_2(\text{py})_2]$ (II), führt. Umgekehrt läßt sich aus Lösungen des Bis(pyridin)-Komplexes in Pyridin selbst oder auch pyridinhaltigem Tetrahydrofuran wieder der Tris(pyridin)-Komplex isolieren. Diese als leichter Wechsel zwischen Hexa- und Pentakoordination zu erklärende Erscheinung wird auch an einigen Nitrido-Komplexen mit monotertiären Phosphinen als Neutralliganden beobachtet; vermutlich sind aber die Ursachen dafür bei den Pyridin-Komplexen nicht sterischer Natur [2].

Während im IR-Spektrum des hexakoordinierten $[\text{ReNCl}_2(\text{py})_3]$ eine Bande mittlerer Intensität bei 1050 cm^{-1} der Re-N-Streckfrequenz zugeordnet werden kann, ist eine solche Zuordnung für das pentakoordinierte $[\text{ReNCl}_2(\text{py})_2]$ nicht eindeutig möglich; vermutlich entspricht hier eine der

Tabelle 1

Analysenergebnisse (die angegebenen Werte sind Mittelwerte)

Verbindung		Re	Cl	N	C	H	P	
I	gef.	36,6	14,2	11,2	35,1	3,6	—	%
	ber.	36,6	13,9	11,0	35,4	3,0	—	%
II	gef.	43,0	16,4	9,3	27,7	4,7	—	%
	ber.	43,4	16,5	9,8	28,0	2,4	—	%
III	gef.	32,5	12,1	9,7	42,0	3,9	—	%
	ber.	32,7	12,5	9,8	42,2	2,8	—	%
IV	gef.	23,2	9,1	10,4	54,8	3,9	—	%
	ber.	23,3	8,9	10,5	54,2	3,0	—	%
V	gef.	17,3	6,9	1,2	58,5	4,7	11,7	%
	ber.	17,4	6,6	1,3	58,5	4,5	11,6	%

bei 938 bzw. 951 cm^{-1} auftretenden Banden der Re-N-Streckfrequenz. — Die Messung des magnetischen Momentes bei Zimmertemperatur ergab für beide Komplexe erwartungsgemäß Diamagnetismus [3].

Die analogen Austauschreaktionen mit 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin in Benzol oder Tetrahydrofuran führen zu braunen Reaktionsprodukten, die stets noch Triphenylphosphin enthalten, denen jedoch keine einfache Summenformel zugeordnet werden kann. Weitere Untersuchungen stehen hierzu noch aus.

Einen vollständigen Austausch des Triphenylphosphins gegen 2,2'-Dipyridyl bzw. 1,10-Phenanthrolin erzielt man zwar in einer Schmelze des betreffenden Liganden bei 200°C , jedoch wird unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen der Nitrido-Ligand abgespalten, vermutlich als molekularer Stickstoff. Aus den Schmelzen lassen sich zwei neue Re(II)-Komplexe, nämlich das $[\text{ReCl}_2(\text{dipy})_2]$ (III) bzw. das $[\text{Re}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (IV), isolieren. Sowohl für das schwarzbraune $[\text{ReCl}_2(\text{dipy})_2]$ als auch für das dunkelblaue $[\text{Re}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ bestätigen die Analysenergebnisse (s. Tab. 1) und die cerimetrischen Oxydationswertbestimmungen (mit 4,9 bzw. 5,2 Oxydationsäquivalenten im Mittel) das Vorliegen der Oxydationsstufe +2 des Rheniums. Allerdings sind beide Verbindungen bei Zimmertemperatur diamagnetisch; das gleiche für formal hexakoordinierte Re(II)-Komplexe unerwartete magnetische Verhalten konnte Sen bereits am $\text{K}_4[\text{Re}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beobachten [4].

Die Umsetzung des $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit dem ditertiären Phosphin 1,2-Bis(diphenylphosphin)-äthan (diphos) im Molverhältnis 1:6 in Äthanol führt zu dem bereits durch die Reaktion von $[\text{ReOCl}_2(\text{diphos})]$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ und überschüssigem diphos erhaltenen orangefarbenen $[\text{ReNCl}(\text{diphos})_2]\text{Cl}$ (V) [5]. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit 2,2'-Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin in Benzol oder Tetrahydrofuran am Rückfluß läßt sich selbst bei hohen Molverhältnissen und langen Reaktionszeiten keine Ligandenaustauschreaktion beobachten.

Nähere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von W. Jabs, Greifswald 1971

Literatur

- [1] Chatt, J., Garforth, J. D., Johnson, N. P., u. G. A. Rowe: J. chem. Soc. [London] 1964, 1012
- [2] Chatt, J., Falk, C. D., Leigh, G. J., u. R. J. Paske: J. chem. Soc., A, 1969, 2288
- [3] Kirkham, W. J., Osborne, A. G., Nyholm, R. S., u. M. H. B. Stiddard: J. chem. Soc. [London] 1965, 550
- [4] Sen, S.: Z. anorg. allg. Chem. 340, 82 (1965)
- [5] Herzog, S., u. W. Jabs: Z. Chem. 12, 268 (1972)

Wolfgang Jabs, Sektion Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, und

Siegfried Herzog, Sektion Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

eingegangen am 21. April 1972

ZCM 3807