Über Doppelfluoride der dreiwertigen Lanthaniden und einiger Actiniden des Typs NaMeF_4

Von C. KELLER und H. SCHMUTZ

Lehrstuhl für Radiochemie, Technische Hochschule Karlsruhe und

Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **19b**, 1080 [1964]; eingegangen am 25. August 1964)

Durch Festkörperreaktion von NaF mit MeF_3 ($\text{Me} = \text{La, SE, Y, Pu, Am}$) bzw. durch Umsatz von Na_2CO_3 oder NaF mit Me_2O_3 im HF -Strom oder mit MeO_2 ($\text{Me} = \text{Ce, Pr, Tb, Pu, Am}$) im HF/H_2 -Strom bei 450 bis 650 °C (Reaktionszeit 2–4 Stdn.) wurden die Doppelfluoride des Typs NaMeF_4 dargestellt. Diese sind weiß oder besitzen abgeschwächt die Farbe des jeweiligen Me(III) -Ions. Die Reinheit der dargestellten ternären Fluoride wurde durch analytische Untersuchungen bestätigt. NaAmF_4 ist das erste auf thermischem Wege dargestellte Doppelfluorid des Americiums.

Sämtliche Doppelfluoride des Typs NaMeF_4 besitzen hexagonale Struktur und sind isotyp mit NaLaF_4 , welches nach ZACHARIASEN¹ seinerseits mit $\beta\text{-Na}_2\text{ThF}_6$ isotyp ist. Die hexagonalen Gitterkonstanten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Die Gitterkonstanten der Lanthaniden-Doppelfluoride nehmen linear mit dem Ionenradius von Me(III) ab, eine Unstetigkeit (Gadoliniumecke) ist nicht festzustellen.

¹ W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2147 [1948].

Tris-dithiobenzil-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs¹

Von G. N. SCHRAUZER, H. W. FINCK und V. MAYWEG

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Z. Naturforsch. **19b**, 1080–1081 [1964]; eingeg. am 31. August 1964)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit² erwähnten wir die Reaktion der Carbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit Tolan in Gegenwart von Schwefel und formulierten die dabei entstehenden Komplexe des Dithiobenzils in Analogie zum bereits bekannten Bis-dithiobenzilnickel³. Inzwischen konnten wir die gleichen Verbindungen auf anderem Wege — durch Umsetzung von Thiophosphorsäureestern des Dithioben-

Verbindung	Gitterkonstanten			ρ (röntg.) [g · cm ⁻³]
	a [Å] *	c [Å] *	c/a	
NaLaF_4	6,176	3,827	0,62 ₀	4,69
(1) NaCeF_4	6,179	3,827	0,61 ₀	4,69
NaPrF_4	6,148	3,781	0,61 ₅	4,81
NaNdF_4	6,111	3,745	0,61 ₃	4,93
NaSmF_4	6,099	3,714	0,60 ₉	5,06
NaEuF_4	6,064	3,658	0,60 ₃	5,33
NaGdF_4	6,042	3,633	0,60 ₁	5,44
NaTbF_4	6,025	3,611	0,59 ₉	5,62
NaDyF_4	6,010	3,585	0,59 ₇	5,73
NaHoF_4	5,991	3,559	0,59 ₄	5,89
NaErF_4	5,975	3,538	0,59 ₂	6,01
NaTmF_4	5,962	3,518	0,59 ₀	6,12
NaYbF_4	5,959	3,493	0,58 ₆	6,21
NaLuF_4	5,947	3,473	0,58 ₄	6,42
NaYF_4	5,928	3,459	0,58 ₃	6,48
(2) NaPuF_4	5,969	3,525	0,59 ₁	4,30
(1) NaAmF_4	5,954	3,525	0,59 ₂	4,33
	6,119	3,752	0,61 ₃	6,92
	6,12 **	3,75 **	0,61 ₃	6,92
	6,109	3,731	0,61 ₁	7,02

Tab. 1. Hexagonale Gitterkonstanten der Doppelfluoride. * $\pm 0,003$ Å, ** $\pm 0,02$ Å.

Bei höheren Temperaturen wandeln sich die NaMeF_4 -Doppelfluoride der Elemente Eu–Lu in eine 2. Modifikation mit Fluoritstruktur um. Diese wurde — analog den Verhältnissen im System $\text{NaF} \cdot \text{YF}_3$ ² — nicht in reiner Form, sondern als feste Lösung von $\text{NaF} \cdot \text{MeF}_3$ mit 5 $\text{NaF} \cdot 9 \text{MeF}_3$ erhalten. Die Umwandlungstemperaturen nehmen in der Reihe Lu–Eu zu.

² R. E. THOMA, G. M. HEBERT, H. INSLEY u. C. F. WEAVER, Inorg. Chem. **2**, 1005 [1963].

zins mit Metallsalzen⁴ in besseren Ausbeuten erhalten. Dabei stellte es sich heraus, daß die früheren Analysen jeweils zu tiefe C,H-Werte ergeben hatten und die Verbindungen nicht Bis-, sondern Trisdithiobenzil-Komplexe der Konstitution I sind.

$M = \text{Cr, Mo, W}$

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{S}_6\text{Cr}$ (Schmp. 241° Zers.)

Ber. C 64,7 H 3,9 S 24,7 Cr 6,6,
Mol.-Gew. 779,1;

Gef. C 64,7 H 4,3 S 24,5 Cr 6,7,
Mol.-Gew. 825.

¹ V. Mitteilung der Serie „Chemie der Metall-Koordinationsverbindungen“; IV. Mitt. Chem. Ber., im Druck.

² G. N. SCHRAUZER u. V. MAYWEG, Z. Naturforsch. **19b**, 192 [1964].

³ G. N. SCHRAUZER u. V. MAYWEG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3221 [1962].

⁴ G. N. SCHRAUZER, V. MAYWEG, H. W. FINCK, U. MÜLLER-WESTERHOFF u. W. HEINRICH, Angew. Chem. **76**, 345 [1964]; Angew. Chem. Internat. Edit. **3**, 381 [1964]; G. N. SCHRAUZER, H. W. FINCK u. V. MAYWEG, Angew. Chem. **76**, 715 [1964]; Angew. Chem. Internat. Ed. **3**, 639 [1964].

$C_{42}H_{30}S_6Mo$ (Schmp. $> 360^\circ$ Zers.)
 Ber. C 61,3 H 3,7 S 23,4
 Mol.-Gew. 823,1;
 Gef. C 61,0 H 3,8 S 23,3,
 Mol.-Gew. 763.

$C_{42}H_{30}S_6W$ (Schmp. $> 360^\circ$ Zers.)
 Ber. C 55,4 H 3,3,
 Gef. C 55,6 H 3,4.

Die drei Komplexe sind auf Grund von Pulveraufnahmen isotyp.

⁵ A. DAVISON, N. EDELSTEIN, R. H. HOLM u. A. H. MAKI, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2799 [1964].

Analoge Komplexe dieser Metalle bilden sich auch bei der Reaktion der Carbonyle mit $CF_3C_2S_2CF_3$ ^{5,6}. Unsere Vermutung, daß es sich bei den vorliegenden Verbindungen um Planarkomplexe dieser Metalle handelt, wird somit hinfällig, wenngleich auf Grund der Ähnlichkeit der IR- und UV-Spektren auf eine dem Nickelkomplex nahe verwandte Elektronenstruktur geschlossen werden muß. Zur Problematik der Bindungsverhältnisse werden wir an anderer Stelle noch Stellung nehmen.

⁶ R. B. KING, Inorg. Chem. **2**, 641 [1963].

Ein Beitrag zum Problem des Überganges des Triphenylchrom(III)-tristetrahydrofuranats in Aromaten-chrom(O)-Komplexe

Von J. HÄHLE und G. STOLZE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena und Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Jena

(Z. Naturforschg. **19 b**, 1081–1082 [1964]; eingeg. am 14. August 1964)

Von ZEISS und HERWIG¹ wurde gefunden, daß das Triphenylchrom(III)-tristetrahydrofuranat beim Entfernen der Solvatmoleküle ein schwarzes Produkt liefert, welches bei der Hydrolyse Dibenzolchrom(O) und Benzol-diphenylchrom(O) ergibt.

Eigene Untersuchungen zeigten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Triphenylchroms in das schwarze Produkt sehr von seiner Reinheit abhängt. Behandelt man aus THF * umkristallisiertes $Cr(C_6H_5)_3 \cdot 3 THF$ in geeigneter Weise mit n-Heptan, Benzol, Diäthyläther oder läßt man einen langsamen Argonstrom über das Präparat streichen, so erhält man grüne, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Die quantitative Analyse ergab die Zusammensetzung $Cr(C_6H_5)_3 \cdot 2 THF$. Die Reaktion läuft also nach folgender Gleichung ab:

Die Formulierung als σ -Phenylchromverbindung ergibt sich aus dem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften. Durch Umsetzung mit $HgCl_2$ werden 3 Mole Phenylquecksilberchlorid (Schmp. $250^\circ C$) pro Mol Chrom erhalten. Bei der Hydrolyse entstehen Benzol und $Cr(OH)_3$. Das Tetrahydrofuran wurde durch thermischen Abbau quantitativ erfaßt und durch Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff (Sdp. $66-67^\circ C$) charakterisiert. Magnetische Messungen ergaben 3,98 B.M. entsprechend 3 ungepaarten Elektronen am Chrom. Mit THF entsteht sofort wieder das Tristetrahydrofuranat. In Benzol und Dioxan löst sich die Verbindung, jedoch sind die Lösungen nicht lange haltbar.

¹ W. HERWIG u. H. H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6561 [1957]; W. HERWIG u. H. H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4798 [1958].

Die Isolierung und Charakterisierung dieser Substanz erklärt die schon öfter beobachteten Grünfärbungen einiger anderer Triaryl-chrom-tristetrahydrofuranate².

Das grüne Bistetrahydrofuranat ist nicht unbegrenzt haltbar. Es wandelt sich im trockenen Zustand im Verlaufe von Tagen bis Wochen in ein schwarzes Produkt um. Verfolgt man dabei das magnetische Verhalten, so ist eine Abnahme der magnetischen Suszeptibilität zu erkennen:

Tage nach der Präparation	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ [cm ³ · g ⁻¹]	Temp. [°K]
2	14,98 = 3,97 B.M.	290,8
30	9,55	290,9
44	8,51	291,7
64	6,80	291,3
155	5,35	290,9

Tab. 1. Abnahme der magnetischen Suszeptibilität von $Cr(C_6H_5)_3 \cdot 2 THF$ in Abhängigkeit von der Zeit.

In Berührung mit Benzol oder Diäthyläther erfolgt die Umwandlung innerhalb weniger Stunden. Es entsteht ein schwarzer Bodenkörper, während die überstehende Lösung eine rotorange bis dunkelbraune Farbe besitzt. Durch Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln wie Hexan oder auch Diäthyläther können lösliche Anteile von dem schwarzen Bodenkörper *ohne* vorherige Hydrolyse abgetrennt werden. Die weitere Untersuchung ergibt, daß die Lösung beträchtliche Mengen Diphenyl (Schmp. $67-68^\circ C$; Mischschmelzpunkt ohne Depression; IR-Spektrum) und Bis-diphenylchrom(O) enthält.

Die Identifizierung des Aromatenkomplexes als Bis-diphenylchrom(O) erfolgte

1. durch die quantitative Jodierung zum Bis-diphenylchrom(I)-jodid und dessen papierchromatographische Charakterisierung,

* THF = Tetrahydrofuran.

² F. HEIN, J. HÄHLE u. G. STOLZE, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin **5**, 528 [1963].