Für die Verbindungen der Versuche Nr. 10–14 kann keine eindeutige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r von $X = \text{Cl, Br und J}$ festgestellt werden.

Einfluß von L auf r

Wie die Tab. 1 zeigt, ist die Abhängigkeit von r als Funktion der Liganden L eindeutig. Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist in allen Fällen für $P\Phi_3 > P(C_6H_{11})_3 > P(O\Phi)_3$.

Diese ersten Versuche zeigen, daß es möglich ist, rein phänomenologisch eine gewisse Gesetzmäßigkeit zwischen der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit r und der Variation der Liganden X und L eines Komplexes, der katalytische Aktivität besitzt, aufzuzeigen.

Experimentelles

Die Komplexe $\text{MeX}(\text{CO})L_2$ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt^{5–8}. Die Apparatur und die Methode der Hydrierung wurde bereits mitgeteilt⁹. Die Reaktionsgeschwindigkeit $r = \Delta H_2 / \Delta t$ ist der Wert zu

Beginn der Hydrierung ($\Delta H_2 = \text{H}_2$ -Aufnahme bis zu 5% Umsatz).

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die Lösung des Katalysators und Substrates in Toluol unter N_2 5 Stdn. bei 90 °C gerührt (voraktiviert), die Lösung auf die Reaktionstemperatur gebracht, der Rührer abgestellt, N_2 durch H_2 verdrängt und der Rührer angestellt. Die Hydrierung setzte dann sofort ein. Die Hydrierungskurven (ΔH_2 gegen t) waren reproduzierbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

⁵ L. VALLARINO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2287, 2473.

⁶ W. HIEBER, H. HEUSINGER u. O. VOHLER, Chem. Ber. **90**, 2425 [1957].

⁷ J. H. MCCLEVERTY u. G. WILKINSON, Inorg. Syntheses **VIII**, 214.

⁸ J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1966**, 1711.

⁹ W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, Z. Naturforsch. **24b**, 461 [1969].

Die Struktur der Phasen LiCo_2Ge und LiNi_2Sn

The Structure of the Phases LiCo_2Ge and LiNi_2Sn

A. MEWIS und H.-U. SCHUSTER

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **26b**, 62 [1971]; eingegangen am 24. Oktober 1970)

Über ternäre Lithiumverbindungen des Nickels mit den Elementen Silicium und Germanium haben wir bereits berichtet¹. Weitere Untersuchungen haben zu der Darstellung der Phasen LiCo_2Ge und LiNi_2Sn geführt. LiCo_2Ge konnte durch Umsetzen der binären Kobaltverbindung Co_2Ge mit Lithiummetall im Tantaltiegel bei 900 °C unter Argon, LiNi_2Sn durch Tempern der Elemente bei 800 °C und anschließendes Abschrecken röntgenrein erhalten werden. LiCo_2Ge liegt, auf diese Weise dargestellt, als gelbbraunes, metallisch glänzendes Kristallpulver, LiNi_2Sn als messinggelber Sinterregulus vor. Beide Phasen werden durch Luftfeuchtigkeit nur langsam hydrolysiert.

Zur Analyse wurden die Phasen in Königswasser gelöst. Während die Bestimmung des Kobalts, Nickels und Zinns gravimetrisch erfolgte, wurde der Lithiumgehalt flammenphotometrisch ermittelt. In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt.

	Gehalt in Gew.-%					
	Li		Co		Ge	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
LiCo_2Ge	3,51	3,4	59,71	59,7	36,78	—
	Li		Ni		Sn	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
LiNi_2Sn	2,85	3,0	48,31	47,6	48,83	48,6

Tab. 1. Analysenergebnisse.

Die Indizierung der Debye-Scherrer- und Diffraktometraufnahmen ergab kubische Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometraufnahmen bestimmt, die Dichten wurden pyknometrisch mit Petroleum als Sperrflüssigkeit ermittelt. Zur Kristallstrukturbestimmung wurden planimetrierte Diffraktometer-Intensitäten verwendet; die kristallographischen Daten sind in Tab. 2 aufgeführt.

	LiCo_2Ge	LiNi_2Sn
Gitterkonstanten [Å]	5,67 ₃	5,96 ₃
Raumgruppe	$O_h^3 - Fm3m$	$O_h^3 - Fm3m$
Dichte ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)		
exp.	7,02	7,49
theoret.	7,18	7,61
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	4	4
R_f -Wert	0,06	0,08

Tab. 2. Kristallographische Daten der Phasen LiCo_2Ge und LiNi_2Sn .

Es liegt folgende Atomverteilung vor:

4 Ge (bzw. 4 Sn) in (a) 0 0 0
 4 Li in (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
 8 Co (bzw. 8 Ni) in (c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.

LiCo_2Ge und LiNi_2Sn sind isotyp mit LiNi_2Si und LiNi_2Ge ¹ sowie den analog zusammengesetzten Kupferphasen LiCu_2Si und LiCu_2Ge ². Beide Phasen haben ein sehr enges Homogenitätsgebiet.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, dem Rechenzentrum der Universität Kiel für die Gewährung von Rechenzeit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HANS-UWE SCHUSTER, Institut für anorganische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

¹ H.-U. SCHUSTER u. A. MEWIS, Z. Naturforsch. **24b**, 1190 [1969].

² H.-U. SCHUSTER, D. THIEDEMANN u. H. SCHÖNEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **370**, 160 [1969].