

Ergebnisse auf diesem Arbeitsgebiet werden wir in Kürze, zum Teil mit M. BAUDLER an anderer Stelle berichten.

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität
ROBERT KLEMENT und EBERHARD ROTHER

Eingegangen am 22. September 1958

¹⁾ KLEMENT, R., O. KOCH u. K.H. WOLF: Naturwiss. 41, 139 (1954). — KLEMENT, R., u. K.H. WOLF: Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 (1955). — ²⁾ Ausgeführt von J.R. VAN WAZER, St. Louis (USA). — ³⁾ Aufgenommen von M. BAUDLER, Köln. Siehe dazu BAUDLER, M.: Angew. Chem. 70, 376 (1958). — ⁴⁾ BECKE-GOEHRING, M.: Angew. Chem. 69, 569 (1957).

Untersuchungen im System Platin—Aluminium

Bei Untersuchungen des platinreichen Gebietes im System Platin-Aluminium wurden zwei bisher nicht beschriebene Verbindungen gefunden, und zwar Pt_5Al_3 und Pt_3Al_3 . Ferner ergaben sich Hinweise dafür, daß eine weitere Verbindung bei etwa 65 bis 70 Atom-% Platin existiert. Zwischen Pt_5Al_3 und dem bereits von K. SCHUBERT¹⁾ beschriebenen PtAl liegt ein Eutektikum bei etwa 53 Atom-% Pt. Pt_5Al_3 kristallisiert in der Raumgruppe D_{2h}^2 (Pbam). Gitterkonstanten: $a = 5,41 \text{ \AA}$, $b = 10,70 \text{ \AA}$ und $c = 3,95 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $d_{\text{pykn.}} = 15,28$; $d_{\text{rönt.}} = 15,36$. Die Verbindung bildet sich aus der Schmelze bei Temperaturen zwischen 1800°C und 2000°C (pyrometrisch gemessen) in stark exothermer Reaktion. Sie ist hart und spröde und an der Luft wie in Wasser und verdünnten Säuren beständig. Sie wurde in Form silberglänzender, blättchenförmiger Kristalle, die manchmal drusenartig verwachsen sind, erhalten. Wie weit die Strukturen von Pt_5Al_3 und Rh_5Ge_3 ²⁾ übereinstimmen, muß noch geklärt werden.

Pt_3Al kristallisiert im $AuCu_3$ -Typ mit $a = 3,876 \text{ \AA}$; $d_{\text{pykn.}} = 17,40$; $d_{\text{rönt.}} = 17,47$. Bei tieferen Temperaturen hat die Verbindung zur Platinseite hin nur eine geringe Phasenbreite. Die silberweiß glänzenden Kristalle sind spröde, noch beständiger gegen äußere Einflüsse als die von Pt_5Al_3 und ritzen Glas. Bei Temperaturen über $\sim 1200^\circ \text{C}$ existieren im Gebiet zwischen 75 und 100 Atom-% Platin Mischkristalle mit statistischer Verteilung der Aluminiumatome im Platingitter, wobei sich in den auf Zimmertemperatur abgeschreckten Schmelzproben die Gitterkonstante von $a = 3,876 \text{ \AA}$ bei 75 Atom-% Pt zu der des reinen Platins ($a = 3,9237 \text{ \AA}$) hin vergrößert. Unterhalb von etwa 1000°C tritt weitgehende Entmischung ein. Die Löslichkeiten von Pt_3Al in Pt und von Pt in Pt_3Al sind klein.

Münster (Westf.), Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

WILHELM KLEMM, FRIEDRICH DORN und REINHOLD HUCH

Eingegangen am 7. August 1958

¹⁾ SCHUBERT, K., u. P. ESSLINGER: Z. Metallkunde 48, 133 (1957).
²⁾ GELLER, S.: Acta crystallogr. 8, 15 (1955).

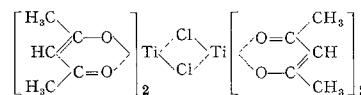
Über das Verhalten von $TiCl_3$ gegenüber Acetylaceton

B.N. CHAKRAVARTI¹⁾ beschreibt ein Acetylacetonat des Ti (III), welches beim Einleiten von NH_3 in eine Suspension von $TiCl_3$ in einem Gemisch von Benzol und Acetylaceton entsteht. Es handelt sich dabei um eine dunkelblaue, benzol-lösliche, im Hochvakuum sublimierbare Verbindung der Zusammensetzung $Ti(C_5H_7O_2)_3$.

Bei anderer Arbeitsweise²⁾ erhielten wir aus $TiCl_3$ und Acetylaceton eine rote, nicht sublimierbare Verbindung der Formel $Ti(C_5H_7O_2)_2Cl$. Sie entsteht durch Aufschlännen von $TiCl_3$ in Acetylaceton und 4stündiges Erwärmen auf 137° am Rückfluß unter Inertgas. Die zunächst violette Aufschlännung färbt sich nach kurzer Reaktionsdauer grün. Sobald die HCl-Abspaltung beginnt, schlägt die Farbe der Lösung nach rot um. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird das gebildete Acetylacetonat mit Äther aus der kalten Lösung ausgefällt. Es handelt sich um eine kristalline, luftbeständige Verbindung vom Fp. $214,5^\circ$. Sie ist in Chloroform und Methanol löslich, in Benzol und p-Dioxan wenig löslich und in Wasser unlöslich. Sie wird erst durch heiße konz. H_2SO_4 zersetzt.

Durch ebullioskopische Molgewichtsbestimmungen in Chloroform wurde gefunden, daß die Verbindung dimer ist. (Gefundene Werte: 490 bis 540, berechnet 562.) Diese Tatsache und Rückschlüsse aus den beschriebenen Eigenschaften

veranlassen uns, die Verbindung als Doppelmolekel



mit Cl-Brückenbindungen anzusehen, wodurch die Koordinationszahl 6 für das Titan erreicht wird. Die Verbindung hat keinen ionogenen Charakter. Das Chloratom ist nicht mit $ZnCl_2$, $IrCl_3$ oder $PtCl_4$ unter Komplexbildung zur Reaktion zu bringen, wie es W. DILTHERY³⁾ für das $Si(C_5H_7O_2)_3Cl$ beschreibt.

Die Verbindung $[Ti(C_5H_7O_2)_2Cl]_2$ ist so stabil, daß sie nach Aufschlännen in einem Gemisch von Benzol und Acetylaceton durch Einleiten von Ammoniak nicht mehr verändert wird. Die Suspension bleibt orangerot gefärbt, während eine Aufschlännung von $TiCl_3$ unter gleichen Bedingungen in eine blaue Lösung des $Ti(C_5H_7O_2)_3$ verwandelt wird.

Entsprechende Umsetzungen mit anderen Diketonen, z. B. dem Benzoylaceton, verlaufen in derselben Weise und liefern ebenfalls Verbindungen mit Halogenbrückenbindungen.

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, Aachen

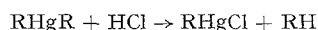
A. PFLUGMACHER, H. J. CARDUCK und M. ZUCKETTO

Eingegangen am 24. Juli 1958

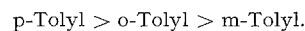
¹⁾ CHAKRAVARTI, B.N.: Naturwiss. 45, 286 (1958). — ²⁾ Näheres bei CARDUCK, F.-J.: Diss. Aachen 1956. — ³⁾ DILTHERY, W.: Chem. Ber. 37, 590 (1904).

Über die Zersetzung von symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen mit Salzsäure

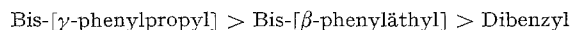
Mit einer konduktometrischen Methode haben wir die Kinetik¹⁾ der Reaktion von symmetrischen Di-tolyl-quecksilberverbindungen, sowie Diphenyl-, Di- α -naphthyl- und Di-p-sek.-butylphenyl-quecksilber mit wäßriger HCl in Tetrahydrofuran zum Teil bei mehreren Temperaturen untersucht. Analog wurde in 1,4-Dioxan die gleiche Reaktion an Bis- $[\gamma$ -phenylpropyl-], Bis- $[\beta$ -phenyläthyl-] und Dibenzylquecksilber bei einer Temperatur untersucht. In allen Fällen gehorcht die Reaktion



einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Bei den Tolyilverbindungen fallen die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihe:



Bei den Dialkylverbindungen wurde die Reihenfolge



gefunden. Folgende Geschwindigkeitskonstanten k [Liter $\text{Mol}^{-1} \text{min}^{-1}$] wurden berechnet: Di-p-tolylquecksilber $50,4^\circ: k = 1,125$; $40,5^\circ: k = 0,356$; $33,5^\circ: k = 0,157$; Aktivierungsenergie (nach ARRHENIUS) $A = 22,6 \text{ kcal/Mol}$. Di-m-tolylquecksilber $50,4^\circ: k = 0,322$; $40,5^\circ: k = 0,114$; $33,5^\circ: k = 0,0507$; $A = 21,8 \text{ kcal/Mol}$. Di-o-tolylquecksilber $50,4^\circ: k = 0,965$; $40,5^\circ: k = 0,317$; $33,5^\circ: k = 0,141$; $A = 22,4 \text{ kcal/Mol}$. Diphenylquecksilber $50,4^\circ: k = 0,208$; $40,5^\circ: k = 0,0695$; $33,5^\circ: k = 0,0292$; $A = 23,1 \text{ kcal/Mol}$. Di- α -naphthylquecksilber $50,4^\circ: k = 0,380$.

Di-p-sek.-butylphenylquecksilber $50,4^\circ: k = 0,516$. Bis- $[\gamma$ -phenylpropyl]-quecksilber $69^\circ: k = 0,113$. Bis- $[\beta$ -phenyläthyl]-quecksilber $69^\circ: k = 0,0750$. Dibenzylquecksilber $69^\circ: k = 0,0268$.

Die untersuchten Verbindungen wurden in folgender Weise hergestellt:

Diphenylquecksilber: Nach DREHER²⁾ durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit $HgCl_2$. Ausbeute 45% d. Th. Schmp. 124 bis 125° . — Analog wurde dargestellt Di- α -naphthylquecksilber aus α -Bromnaphthalin. Ausbeute 23,5% d. Th. Schmp. 243 bis 244° . — Di-o-tolylquecksilber: Nach NESMEJANOW³⁾ durch Versetzen von diazotiertem o-Toluidin mit $HgCl_2$ und Zersetzung des Doppelsalzes $2 CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot HgCl_2$ mit Kupferpulver in Aceton zum o-Tolylquecksilberchlorid. Dieses wurde nach WHITMORE⁴⁾ mit NaJ in Alkohol in die symmetrische Verbindung übergeführt. Ausbeute 91,8% d. Th. Schmp. 105 bis 106° . — Analog wurde Di-m-tolylquecksilber hergestellt. Ausbeute 50,7% d. Th. Schmp. $101,5$ bis 102° . — Di-p-tolylquecksilber: Nach DREHER²⁾