

sation nicht völlig von anhaftendem NH_4Cl getrennt werden. Beide Substanzen sind sehr hygroskopisch und entfärben sich bei Zutritt geringster Mengen Luftfeuchtigkeit.

$(\text{RO})_2\text{Ti}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ ist gelb, amorph, sintert bei 90° und verkohlt oberhalb 200° . $\text{ROTi}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ ist ein gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen allmählich zersetzt.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Ammoniak liefert die Umsetzung der Fluoresterchloride des Titans mit Aminen keine definierten Reaktionsprodukte. In manchen Fällen bleibt eine Reaktion überhaupt aus. Bei der Umsetzung von $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ und $4 \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden mehr als 60% des eingesetzten $(\text{RO})_3\text{TiCl}$ durch Hochvakuumdestillation unverändert zurückerhalten.

Über die vierwertigen Verbindungen des Praseodyms, 3. Mitt.:

Untersuchungen der Praseodym(IV)- und Terbium(IV)-
Fluorkomplexe

(Kurze Mitteilung)

Von

Sw. Pajakoff

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe
an der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 8. April 1964)

Durch Fluorierung von Praseodym(III)- und Terbium(III)-fluorid bei Anwesenheit von Alkalifluoriden und temperaturbeständigen Alkali-fluormetallaten entstehen bei höherer Temperatur gelbe feuchtigkeitsunempfindliche Alkali-fluorpraseodymate(IV) bzw. Alkalifluorterbiate. Diese Verbindungen sind durch die Alkali-fluormetallate stabilisiert unter Bildung fester Lösungen.

Bis vor kurzem kannte man als vierwertige Praseodym- und Terbiumverbindungen nur Oxyde¹⁻³, Oxoverbindungen^{4, 5} und Fluorkomplexe der Formeltypen $\text{M}_2[\text{PrF}_6]$, $\text{M}_3[\text{PrF}_7]$ und $\text{M}_3[\text{TbF}_7]$ ^{6, 7}.

¹ V. Prantl und G. Rieder, Z. anorg. allgem. Chem. **233**, 225 (1938).

² J. McCullough, Journ. Amer. Chem. Soc. **72**, 1368 (1951).

³ E. C. Shears, Transact. Brit. Ceram. Soc. **60**, 775 (1961).

⁴ E. Zintl und V. Morawiec, Z. anorg. allgem. Chem. **245**, 26 (1940).

⁵ R. Hoppe und W. Lidecke, Naturwiss. **49**, 255 (1962).

⁶ W. Klemm und R. Hoppe, XX. IUPAC-Kongreß, München 1959, 13.

⁷ R. Hoppe und V. Liebe, Z. anorg. allgem. Chem. **313**, 221 (1961); **312**, 277 (1961).

In letzter Zeit wurde über komplexe Chloride, Nitrate, Sulfate, Oxalate und Oxynitrate des vierwertigen Praseodyms berichtet^{8, 9}. *R. Hoppe* und *W. Liebe* untersuchten Praseodymverbindungen der Typen $M_2[PrF_6]$, $M_3[PrF_7]$, $M_3[TbF_7]$ magnetochemisch, röntgenographisch und analytisch und bewiesen darin eindeutig die Vierwertigkeit des Praseodyms und Terbiums. Diese Verbindungen sind nur bei Zimmertemperatur und in trockener Atmosphäre stabil, während sie sich an der feuchten Luft sofort und unter Reduktion zersetzen. Unabhängig von der Zusammensetzung sind alle diese Verbindungen bei Zimmertemperatur farblos, unter Fluoratmosphäre und in der Hitze gelb. Unsere neuen Versuche ergaben, daß bei der Fluorierung des Praseodym(III)-Terbium(III)-fluorids bei Anwesenheit von Fluoriden des Kaliums, Cäsiums und Rubidiums temperaturbeständigen Alkalifluorometallaten wie z. B. des Zirkoniums, Hafniums, Titans, Niobs, Tantals, Antimons, Urans, Zinns und Germaniums bei 500—900°C nach längerer Reaktionszeit gelbe Alkali-fluoropraseodymate(IV) und Alkali-fluoroterbate(IV) entstehen. Es ist wohl sicher, daß die gelben Alkali-fluoropraseodymate(IV) und -terbate(IV) mit den temperaturbeständigen Alkali-fluorometallate isotyp sind und als Stabilisatoren wirken, ihre Struktur jedoch bisher noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt werden¹⁰. Über experimentelle Einzelheiten bei Durchführung der Fluorierung und über die Ergebnisse der chemischen und Röntgenanalyse wird später ausführlich berichtet werden.

Eigenschaften der Verbindungen

Die gelben festen Lösungen der Alkali-fluoropraseodymate(IV) und der Alkali-fluoroterbate(IV) sind gegenüber Feuchtigkeit, verdünnten Säuren und Laugen stabil. Durch Reduktionsmittel, wie Oxalsäure, Hydroxylamin, Formaldehyd und SO₂-Lösungen, werden sie in entsprechende niederwertige Verbindungen übergeführt. Bei Behandlung mit alkalischen Lösungen von Komplexbildnern, wie Alkalicitrat und Alkali-komplexonate, erfolgt eine teilweise Auflösung unter Bildung rein gelber Lösungen, in welchen keine für Praseodym(III) und Terbium(III) charakteristischen Absorptionsmaxima feststellbar sind.

Die stabilisierten Alkali-fluoropraseodymate(IV) und Alkali-fluoroterbate(IV) können als Ausgangsmaterialien bei der Herstellung anderer bisher unbekannter Praseodym(IV)- und Terbium(IV)-Verbindungen verwendet werden. Die Temperaturbeständigkeit dieser festen Lösungen reicht bis 1200°C; erst über dieser Temperatur erfolgt eine teilweise

⁸ *Sw. Pajakoff*, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 318 (1961).

⁹ *Sw. Pajakoff*, Mh. Chem. **84**, 482, 527 (1963).

¹⁰ *Sw. Pajakoff*, Vortrag: Deutsche Chemikertagung, 13. 9. 1963; Angew. Chem. **75**, 222, 1111 (1963).

Zersetzung, wobei sich gelbgrüne bzw. gelblichweiße gemischte Fluorpraseodymate (III und IV) und Alkali-fluoroterbate (III und IV) bilden.

Es ist möglich, durch vorsichtige Reduktion mit Wasserstoff beide Wertigkeiten des Praseodyms in einer einzigen Probe sichtbar zu machen, und zwar wird die Probe dann an der Oberfläche grün und im Innern gelb. Versuche zeigten, daß die stabilisierten Praseodym (IV)- und Terbium (IV)-fluorokomplexe zur Herstellung von Heizleitern, Katalysatoren, keramischen Materialien und insbesondere anorganischen Pigmenten verwendet werden können. Die Pigmente sind temperaturbeständig, lichtecht und intensiv gelb gefärbt.

Phasen mit aufgefülltem Ti_2Ni -Typ

(Kurze Mitteilung)

Von

W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 4. Mai 1964)

Von *M. V. Nevitt*¹ wurde vor kurzem die Frage der Auffüllung der Ti_2Ni -Struktur mit Sauerstoff unter Bildung von Mischphasen oder ternären Verbindungen des Typs $T_4^I T_2^{II} O_x^*$ ausführlich behandelt. In der Zwischenzeit haben *M. H. Mueller* und *H. W. Knott*² für Ti_4Ni_2O und Ti_4Cu_2O mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung die genauen Positionen der Metalloidatome ermittelt. Es zeigte sich, wie schon früher betont¹, daß die Metalloidpositionen der sogenannten η -Carbide, die in großer Zahl seit langem bekannt waren³, zumindest in den als damit isotyp angesehenen Oxiden dieser Formel nicht zutreffend sind. Ohne hier auf das Problem der Zusammensetzung bei den η -Carbiden einzugehen, wo die metallische Wirtzelle die Formel $T_4^I T_2^{II}$ oder $T_3^I T_3^{II}$ besitzen kann³, sei bemerkt, daß die erstgenannte Zusammensetzung nicht nur bei Carbiden und Oxiden, sondern, wie kürzlich gezeigt, auch bei Nitriden möglich ist⁴.

* T = Übergangsmetall, M = Metametal, X = Metalloid.

¹ *M. V. Nevitt*, in *P. A. Beck*, Electronic Structure and Alloy Chem. of the Transition Elements, Wiley, New York, London 1963.

² *M. H. Mueller* und *H. W. Knott*, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 674 (1963).

³ Vgl. *W. B. Pearson*, Handb. Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, 1958.

⁴ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 156 (1964).