

Über die Kristallstrukturen komplexer Fluoride des Niobs und Tantal

Cox hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Kristallstrukturen komplexer Fluoride des Niobs und Tantal berichtet. Auch wir haben uns mit diesem Problem beschäftigt, leider wird sich die Veröffentlichung der vollständigen Ergebnisse noch etwas verzögern. Wir geben deshalb die einzelnen Daten unserer Untersuchung bekannt.

Die Säuren $\text{HNbF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (neu dargestellt, Schmelzpunkt $14,3^\circ$) und $\text{HTaF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind isotyp mit der Säure $\text{HPF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Raumgruppe $O_h^2 - 1m \ 3m$, Nr. 229). Die Gitterkonstanten betragen 7,87 bzw. 7,88 Å. Die Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze MeXF_6 besitzen die Struktur des BaSiF_6 -Typs ($D_{2d}^2 - R \ 3m$, Nr. 166) und haben folgende Gitterkonstanten (rhomboedrische Aufstellung):

	a	α		a	α
NH_4NbF_6	5,19	$96^\circ 6'$	NH_4TaF_6	5,18	$96^\circ 4'$
RbNbF_6	5,13	$96^\circ 22'$	RbTaF_6	5,14	$96^\circ 25'$
CsNbF_6	5,33	$96^\circ 50'$	CsTaF_6	5,34	$96^\circ 20'$

Die Werte der Rb- und Cs-Salze stimmen mit denen von Cox überein.

Weiterhin untersucht sind die Kaliumsalze. Wir haben gefunden, daß die aus wäßriger Lösung erhaltenen Kristalle nicht kubisch, sondern tetragonal sind. Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} \text{KNbF}_6 \quad a = 5,18 \text{ \AA} \quad c = 10,05 \text{ \AA} \\ \text{KTaF}_6 \quad a = 5,20 \text{ \AA} \quad c = 10,05 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Als Raumgruppe (aus Einkristall-Aufnahmen) ergibt sich $D_{2d}^2 - P4 \ C2$, Nr. 116. Vielleicht besteht eine Polymorphie, etwa daß die kubische Form der englischen Autoren ($a = 10,29 \text{ \AA}$) eine Hochtemperaturform ist.

Von allen Verbindungen sind die Parameter bestimmt. Die vollständige Angabe aller Daten erfolgt an anderer Stelle.

Frankfurt a. Main, Zentral-Laboratorium der Akkumulatoren-Fabrik A.G.

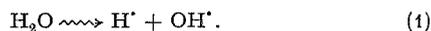
H. BODE und H. v. DÖHREN

Eingegangen am 13. Februar 1957

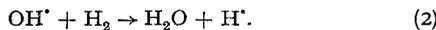
¹⁾ Cox, B.: J. Chem. Soc. [London] 1956, 876.

Die Wasserstoffperoxyd-Bildung durch Ultraschall in wäßrigen Lösungen von Gemischen des Wasserstoffs mit Argon und mit Sauerstoff

Unter dem Einfluß intensiver Ultraschallwellen entsteht in edelgas- und in sauerstoffhaltigem Wasser H_2O_2 ; in H_2 -gesättigter Lösung wird dieses nicht gebildet. In edelgashaltigen Lösungen wird H_2O_2 durch Kombination von OH-Radikalen gebildet, die durch die Zersetzung des Wassers im Verlauf von Ionisations- und Anregungsakten in pulsierenden Kavitationsgasbläschen^{1c)} entstehen²⁾:

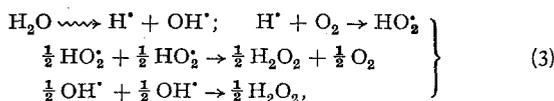


In Lösungen von Gasgemischen, deren Komponenten mit diesen Zersetzungsprodukten des Wassers nicht oder nur in geringem Maße reagieren (A-He- und A-N₂-Gemische), besteht für die H_2O_2 -Bildung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches ein linearer Zusammenhang (Fig. 1). In A-H₂-haltigem Wasser wird die H_2O_2 -Bildung bereits bei kleinen H₂-Gehalten unterdrückt (Fig. 1); dies ist auf die Vernichtung der nach (1) entstandenen OH-Radikale zurückzuführen:



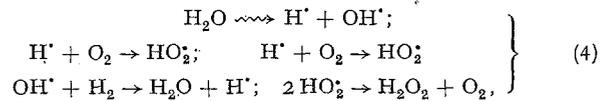
Die entstandenen H-Atome lassen sich durch ihre Reduktionswirkung auf gleichzeitig gelöstes Jod nachweisen^{1a)}.

In O₂-gesättigtem Wasser tritt die Zersetzung (1) des Wassers seltener ein als in A-haltigem Wasser^{1b)}, jedoch wird H_2O_2 in beträchtlicher Menge gebildet nach:



so daß pro gesplattene Molekel H_2O 1 Molekel H_2O_2 entsteht. In A-haltigem Wasser rekombiniert bei Abwesenheit von O₂ der größte Teil der nach (1) entstandenen Radikale und Atome^{1b)}. In O₂-H₂-haltigem Wasser (Fig. 2) wird bei jeder Zusammensetzung des Gasgemisches mehr H_2O_2 gebildet, als einem linearen Zusammenhang (gestrichelt) entspricht. Mit zunehmendem

dem H₂-Gehalt tritt zunächst eine Erhöhung der H_2O_2 -Bildung ein. H₂ reagiert mit den Zersetzungsprodukten des Wassers in O₂-H₂-haltigem Wasser nach:



dabei entsteht wieder pro gesplattene Molekel H_2O 1 Molekel H_2O_2 . Die erhöhte H_2O_2 -Bildung wird hierdurch nicht erklärt. Sie wäre — ähnlich wie die erhöhte Ausbeute in O₂-H₂-

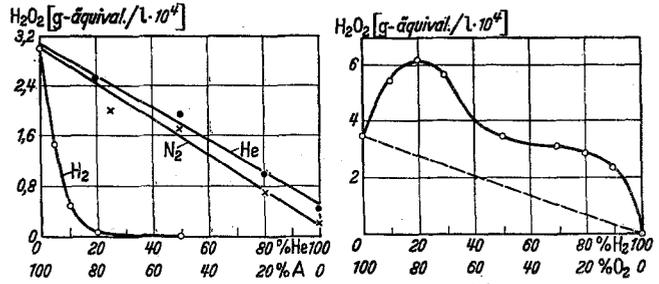
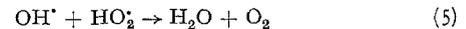


Fig. 1. H_2O_2 -Bildung in wäßrigen Lösungen von Gemischen des Argons mit He, N₂ und H₂. Beschallung: 15 min. Frequenz: 500 kHz. Temperatur: $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Oberer Abszissenmaßstab sowohl für He als auch für N₂ und H₂

Fig. 2. H_2O_2 -Bildung in wäßrigen Lösungen von O₂-H₂-Gemischen. Beschallung: 15 min

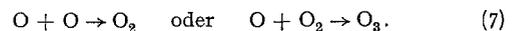
haltigem Wasser durch Gamma-Strahlen³⁾ — verständlich, wenn in O₂-gesättigtem Wasser neben den Reaktionen (3) die Reaktion



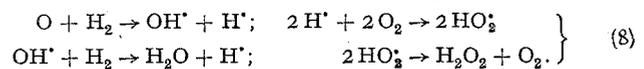
häufig abläuft, die zu einer Verminderung der H_2O_2 -Ausbeute führt; in Gegenwart von H₂ wird (5) wegen (2) unterbunden. Besonders naheliegend ist es jedoch, die erhöhte H_2O_2 -Bildung in Fig. 2 auf eine Aktivierung des Sauerstoffs in den Kavitationsblasen zurückzuführen, unter Bildung von reaktiven Teilchen, die in O₂-gesättigtem Wasser nicht zur H_2O_2 -Bildung beitragen, aber mit wenig zugesetztem Wasserstoff H_2O_2 bilden:



Reaktionen der O-Atome im O₂-gesättigten Wasser:



Die Bildung von Ozon in O₂-gesättigtem Wasser ist kürzlich beobachtet worden⁴⁾. Bei Zusatz von H₂:



Da durch den Zusatz von wenig H₂ eine Erhöhung der H_2O_2 -Ausbeute bis auf das 1,8fache erzielt wird (Fig. 2), entstehen demnach pro gesplattene Molekel H_2O 0,8 O-Atome in O₂-Kavitationsgasblasen.

Bei höheren H₂-Gehalten nimmt die H_2O_2 -Bildung (Fig. 2) ab, da hier die Zersetzung des Wassers (1) und Dissoziation des Sauerstoffs (6) immer seltener eintreten. Eine bemerkenswert hohe H_2O_2 -Bildung erfolgt noch bei sehr kleinen O₂-Gehalten. Chemische Wirkungen in H₂-gesättigtem Wasser sind bisher nur in geringem Umfang und mit sehr kleinen Ausbeuten beobachtet worden, z.B. die Reduktion von Fe³⁺-Ionen⁵⁾ oder Bildung von Cl⁻-Ionen aus CCl₄ in wäßriger Lösung^{1d)}. Es scheint nach den Ergebnissen der Fig. 2, daß die Bildung von H-Atomen oder angeregten H₂-Molekeln, die mit wenig zugesetztem O₂ zu H_2O_2 reagieren, in wasserstoffhaltigen Kavitationsgasblasen häufiger stattfindet, als bisher anzunehmen war.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Köln
ARNIM HENGLIN

Eingegangen am 16. Januar 1957

¹⁾ HENGLIN, A.: Naturwiss. 43, a) 278, b) 277 (1956). — c) Z. Naturforsch. 9b, 252 (1954); 10b, 20 (1955). — d) Makromolekulare Chem. 14, 28 (1954).

²⁾ PRUDHOMME, R.O., u. P. GRABAR: J. chim. physique 46, 323 (1949).

³⁾ HOCHANADEL, C.J.: J. physic. Chem. 56, 587 (1952).

⁴⁾ HAISSINSKY, M., u. A. MANGEOT: NUOVO Cimento, Ser. X, 4, 1086 (1956).

⁵⁾ VIRTANEN, I., u. N. ELLFOLK: Acta chem. scand. 4, 93 (1950).