

aus. Einer durch kathodische Teilströme entstehenden Wasserstoff-Entwicklung begegnet man häufig durch Zugabe eines Oxydationsmittels (z. B. Chromsäure) als Depolarisator.

Für die Beurteilung chemisch oder elektrochemisch polierter Metallocberflächen ist eine elektronenmikroskopische Betrachtung sehr zweckmäßig.

—Po. [VB 598]

Liverside Lecture Chemical Society Manchester am 1. April 1954

H. J. EMELEUS, Cambridge: *Organometallic compounds containing Fluorocarbon radicals**.

Der Vortr. gab eine Übersicht über die Ergebnisse des Gebietes, die seit 1949 in den Cambridger Laboratorien erhalten wurden.

Nach der Herstellungsweise von Trifluorjodmethan aus CJ_4 und JF_5 wurde eine verbesserte Methode auf Grund der Reaktion von Silbersalzen fluorierter organischer Säuren mit Jod entwickelt. F_3CJ und seine Homologen bilden mit Quecksilber beim Erhitzen bzw. Bestrahlen Verbindungen des Typs F_3CHgJ , die durch Behandeln mit Amalgam in die Di-quecksilber-Verbindung überführt werden können. Entsprechende Reaktionen treten ein, wenn F_3CJ mit P, As, Sb, S oder Se im Autoklaven bei $200\text{--}300^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Phosphor und Antimon geben Verbindungen der Typen $(\text{CF}_3)_3\text{Me}$, $(\text{CF}_3)_2\text{MeJ}$ und CF_3MeJ_2 , deren Chemie im einzelnen studiert wurde.

Die neuen Säuren des Phosphors und Arsen $\text{CF}_3\text{P}\cdot\text{O}(\text{OH})_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{PO}(\text{OH})$, $(\text{CF}_3)_3\text{PH}\cdot\text{O}(\text{OH})$ sowie $(\text{CF}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})_2$ sind sehr starke Säuren. Vom Antimon wurden Derivate der Säure $\text{HSb}(\text{CF}_3)_3(\text{OH})_2$ erhalten. Mit Schwefel gibt Trifluorjodmethan $(\text{CF}_3)_2\text{S}_x$, wobei $x = 2, 3$ oder 4 sein kann. Das Disulfid setzt sich im UV-Licht mit Hg zum $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{Hg}$ um, welches mit HCl das Thiol CF_3SH gibt. Vortr. beschrieb ferner die Säuren $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Mit Selen bildet CF_3S Mono- und Diselenide, deren Chemie derjenigen der Sulfide ähnlich ist. Abschließend wurden den Grignard-Reagenzien entsprechende Fluorkohlenwasserstoffe behandelt und die elektrolytische Fluorierung nach Simons.

[VB 568]

GDCh-Ortsverband Essen

am 10. Mai 1954

F. FEHÉR, Köln: *Neuere Untersuchungen zur Chemie des Schwefels*.

Die schon lange bekannte Viscositätsanomalie des Schwefels wird auf Grund von neuen experimentellen Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der spez. Wärme von Schwefelschmelzen im Intervall von $120\text{--}400^\circ\text{C}$ diskutiert. Beide Größen zeigen im Gebiet des Viscositätsanstiegs ebenfalls scharf ausgeprägte Maxima. Die Erscheinungen werden in Anlehnung an neuere angelsächsische Arbeiten durch Annahme der Aufspaltung von S_8 -Ringen und Bildung langkettiger Schwefel-Moleküle (maximale Kettenlänge nach Gee etwa 10^6) gedeutet.

Im Rahmen der Arbeiten über langkettige Schwefel-Verbindungen wurde über die Darstellung und Eigenschaften der Sulfane H_2S_n sowie der Halogensulfane X_2S_n ($\text{X} = \text{Halogen}$) ausführlich berichtet. Neben den schon veröffentlichten Darstellungsmethoden für die letztere Verbindungsklasse ist ein besonders einfacher Weg zur Gewinnung speziell der Chlorsulfane durch Erhitzen einer Lösung von Schwefel in Duschwefeldichlorid und anschließendes Abschrecken gefunden worden. Die Anwendung spezieller Destillationsmethoden und die laufende ramanspektroskopische Kontrolle der präparativen Arbeiten gestattet auch hier eine Isolierung von einzelnen Gliedern der homologen Reihe, z. B. Cl_2S_3 und Cl_2S_4 .

—F. [VB 595]

GDCh-Ortsverband Kiel

am 16. Juli 1954

H. BODE, Hamburg: *Über Eigenschaften und Kristallstrukturen von Fluorophosphaten*.

Bei den Alkalialzen der Oxosäuren unterscheiden sich die der schweren Alkalimetalle Cs, Rb und K von denen des Na und Li. Die letzteren haben im allgemeinen andere Kristallstrukturen, bilden Hydrate oder sind hygroskopisch. Dieses Verhalten wird durch die kleineren Ionenradien bedingt. Eine gleiche Abhängigkeit von der Größe der Kationen tritt auch in der Reihe der Fluorophosphate MePF_6 auf. Die Kristallstrukturen des Cs - und KPF_6 , sowie des wasserfreien NaPF_6 sind schon länger bekannt¹⁾.

Das Na-Salz kristallisiert aus Wasser als Monohydrat, $\text{NaPF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$; es ist rhombisch (pseudohexagonal): $a = 8,00 \text{ \AA}$, $b = 10,60 \text{ \AA}$.

* Über die neuere Chemie des Fluors, speziell organometall- und organometalloid-Verbindungen des Fluors erscheint in dieser Ztschr. in Kürze ein ausführlicher Aufsatz von R. N. Haszeldine.

¹⁾ H. Bode u. H. Clausen, Z. anorg. Chem. 265, 229 [1951]; H. Bode u. G. Teufer, ebenda 268, 129 [1952].

$c = 6,11 \text{ \AA}$, enthält 4 Moleküle in der Zelle; die Dichte ist pyknometrisch 2,39, röntgenographisch 2,37. Die Auslöschungen führen auf die Raumgruppe, Nr. 74, Imma (D_{2h}^{28}). Die Struktur enthält PF_6 -Baugruppen (4P in der Lage (a) 000); in den Hohlräumen liegen 4 Na (in der Lage (c) $1/4, 1/4, 1/4$) und 4 H_2O (die O-Atome in (c) $0, 1/4, z$ mit $z = 0,53$). Das Na-Ion besitzt in dieser Struktur ebenfalls die Koordinationszahl 6 (2 O und 4 F). Die H-Atome scheinen Wasserstoff-Brücken zwischen je 2 F-Atomen zu bilden.

Das Li-Salz konnte bisher noch nicht rein dargestellt werden.

Das kleinste Kation ist in der Säure $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthalten. Sie kann nach Lange aus wasserfreier H_3PO_4 und HF erhalten werden. Die Analyse²⁾ und der Schmelzpunkt ($\text{Fp } 31,5^\circ\text{C}$) konnten bestätigt werden. Die Kristalle sind optisch isotrop. Trotz der großen Zersetzungswärme infolge Hydrolyse konnten Drehkristallaufnahmen und Aufnahmen mit einem Zählrohrgoniometer gemacht werden. Die Gitterkonstante ist $a = 7,69 \text{ \AA}$, 2 Moleküle in der Zelle. Die Raumgruppe ist, Nr. 229, Im3m (O_h^{16}). In der Struktur bilden die Wassermoleküle eine Hohlräumstruktur (12 O in der Lage (d) $1/4, 0, 1/2$) aus, die als aus Kubooktaedern aufgebaut beschrieben werden kann und aus Vier- und Sechsecken besteht; jedes O ist bisphenoidisch von vier weiteren im Abstand von $2,76 \text{ \AA}$ umgeben. In den Hohlräumen um 000 und $1/2, 1/2, 1/2$ liegen PF_6 -Oktaeder mit dem P in den angegebenen Lagen. Die Hohlräume besitzen eine solche Größe, daß die PF_6 -Baugruppe frei rotieren könnte, doch führen sie nur eine behinderte Schwingung aus, so daß die 12 F über die 96 zähliche Lage (e) xyz statistisch verteilt sind. Der Abstand PF nimmt vom K-Salz ($1,58 \text{ \AA}$) bis zur Säure ($1,70 \text{ \AA}$) erheblich zu, was als Lockerung der Bindung gedeutet werden kann und womit die Abnahme der Stabilität ihre Erklärung findet.

Diese Hohlräumstruktur unterscheidet sich von der der Gashydrate mit der allgemeinen Formel $\text{X} \cdot 5^{3/4} \text{H}_2\text{O}$, bei der das Wassergerüst aus Fünf- und Sechsecken besteht³⁾.

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. Teufer ausgeführt.

—B. [VB 601]

GDCh-Ortsverband Marburg-Lahn

am 16. Juli 1954

F. R. HEIN und S. HERZOG, Jena: *Beiträge zur Valenzchemie des Chroms*.

Angesichts der geringen Energiedifferenzen zwischen den Valenzelektronen der verschiedenen Quantengruppen bei den Zuwachselementen sind grundsätzlich wohl alle Wertigkeitsstufen zwischen Null und maximaler Wertigkeit möglich. Tatsächlich existieren aber gewisse Bevorzugungen (beim Cr z. B. II, III und VI). Zum Nachweis weiterer Zwischenstufen ist speziell das Studium von Metallorgano-Derivaten bzw. Komplexverbindungen geeignet. So wurde CrIV erstmalig im $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$, CrV im $\text{Me}_2[\text{CrOCl}_4]$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrJ}$ nachgewiesen. Disproportionierungsvorgänge bei der Bildung der Organochrom-Verbindungen aus CrX_3 bzw. CrX_2 ließen auf das Auftreten von CrI-Derivaten schließen. Die Bemühungen um die Isolierung definierter CrI-Verbindungen führten erst beim Studium des Blaueffektes (G. Bähr), den die Tris- α, α' -dipyridylchrom(II)-salze, $[(\text{Dipy})_3\text{Cr}]X_2$, beim Lösen in basischen Medien zeigten, zum Erfolg. Diese Erscheinung wurde als Folge einer Disproportionierungsreaktion

bas.



erkannt. Der intensiv tintenblaue CrI-Komplex konnte dann auch durch Reduktion des CrII-Komplexes erhalten werden. Der sehr luftempfindliche CrI-Komplex setzt sich mit dem entspr. CrIII-Komplexsalz glatt zum CrII-Komplex um, was die Umkehrung der Disproportionierung bedeutet. Magnetische Messungen ($\mu \sim 2 \text{ B. M.}$ statt $1,8$) ergaben das Vorliegen eines Durchdringungskomplexes. Der jodometrisch gemessene Reduktionswert entsprach der Theorie.

Die intensive blaue Farbe ermöglichte auch den endgültigen Nachweis des Auftretens von CrI-Verbindungen bei der Einwirkung von RMgX auf Chromhalogenide (Zusatz von α, α' -Dipyridyl) und ebenso bei der photochemischen Zersetzung von Tetraphenylchromsalzen $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrX}$. Der Ersatz des α, α' -Dipyridyls durch das o-Phenanthrolin (Phen) führte zum ganz analog gebauten $[\text{CrI}(\text{Phen})_3]X$, das sich lediglich in der Farbe (tiefgrün) vom Dipyridyl-Komplex unterscheidet, sonst aber ein völlig gleichartiges Verhalten zeigt.

Bei der analogen reduktiven Behandlung des $[(\text{Dipy})_3\text{V}]J_2$ (Dehnert) mit Mg wurde von Dr. Herzog erstmalig ein Komplex des nullwertigen Vanadiums $[\text{V}^0(\text{Dipy})_3]$ gewonnen, der im Äußeren und Verhalten sehr an das $[\text{CrI}(\text{Dipy})_3]X$ erinnert.

—H. [VB 597]

²⁾ Briefliche Mitteilung von Lange (bisher unveröffentlicht): 57,2–51,6 % PF_6 ber. für $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 57,5 %.

³⁾ M. Stackelberg u. H. R. Müller, Z. Elektrochem. 58, 25 [1954].