

## Über Oxoosmate(VII)

Von Prof. Dr. R. Scholder und Dr. G. Schatz

Institut für Anorganische Chemie der TH Karlsruhe

R. Ward [1] berichtete über die Darstellung von Verbindungen des Formeltyps  $M_2^{II}M^{I}Os_6$  ( $M^{II}$  = Ba, Sr, Ca;  $M^{I}$  = Li, Na). N. Bartlett [2] beschrieb die Verbindung  $OsOF_5$ . Beide glauben, damit erstmalig Verbindungen mit Osmium in der Wertigkeitsstufe +7 erhalten zu haben. Tatsächlich haben wir schon 1958 [3] die beiden Alkaliosmate(VII)  $Li_5OsO_6$  und  $Na_5OsO_6$  durch Umsetzung von metallischem Os mit Alkalioxyd im  $O_2$ -Strom bei  $550^{\circ}C$  dargestellt. Sie sind isotyp mit den entspr. Oxorhenaten [3, 4] und Oxo-jodaten(VII).  $Li_5OsO_6$  konnte hexagonal indiziert werden.

Bei 1959 abgeschlossenen Untersuchungen [5] wurden noch drei Osmate(VII) rein dargestellt:  $Na_3OsO_5$ ,  $K_3OsO_5$  und  $Ba_5(OsO_6)_2$ . Die mit  $Na_3ReO_5$  isotype Verbindung  $Na_3OsO_5$  wird mit  $Na_2O$  analog  $Na_5OsO_6$  dargestellt.  $K_3OsO_5$  erhält man am besten aus  $K_2OsO_4$  und  $KO_2$  im  $N_2$ -Strom bei  $500^{\circ}C$ ; es ist isotyp mit  $K_3ReO_5$  und  $K_3JO_5$  [3, 4]. Hexaoxosalze des Typs  $K_5MeO_6$  ( $Me = Os, Re, J$ ) konnten nicht erhalten werden. Die Oxydation von metallischem Os in Gegenwart von  $BaO$  verläuft zu träge, um so zu  $Ba_5(OsO_6)_2$  zu gelangen. Läßt man jedoch  $BaOsO_4 \cdot 4H_2O$  und  $BaO$  ( $Os:Ba = 1:2,5$ ) im  $N_2$ -Strom bei  $700^{\circ}C$  reagieren, so erhält man zunächst ein äquimolares Gemisch von  $Ba_2OsO_5$  und  $Ba_3OsO_6$  [6], das bei  $500^{\circ}C$  mit  $O_2$  zu  $Ba_5(OsO_6)_2$  oxydiert werden kann. Bariumhexaoxosmat(VII) ist isotyp mit der entspr. Re- und J-Verbindung [4].

Sämtliche hier beschriebenen Oxoosmate(VII) sind schwarz; in  $H_2O$  disproportionieren sie in  $OsO_4$  und Osmate(VI). Methanol und Äthanol reduzieren sie zur Stufe des 6-wertigen Osmiums.  $Na_5OsO_6$  und  $Ba_5(OsO_6)_2$  disproportionieren im  $N_2$ -Strom bei  $800^{\circ}C$  in  $OsO_4$  und  $Na_4OsO_5$  bzw.  $Ba_3OsO_6$ ;  $Li_5OsO_6$  kann unter den gleichen Bedingungen nach Zugabe von 0,5 Mol  $Li_2O$  zu  $Li_6OsO_6$  abgebaut werden [6].

Eingegangen am 13. März 1963 [Z 470]

- [1] R. Ward et al., Inorg. Chem. 1, 257 (1962).
- [2] N. Bartlett et al., Proc. chem. Soc. (London) 1962, 277; Nachr. Chem. Techn. 10, 313 (1962).
- [3] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 591 (1958).
- [4] K. L. Huppert, Dissertation, TH Karlsruhe, 1959.
- [5] G. Schatz, Dissertation, TH Karlsruhe, 1959.
- [6] R. Scholder u. G. H. Stephan; G. H. Stephan, Dissertation, TH Karlsruhe, 1960.

## Elektrofluorierung von Gasen

Von Dr. P. Sartori

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der TH Aachen

Die bekannten Verfahren [1] zur Elektrofluorierung, also zur Elektrolyse in flüssigem, wasserfreiem HF um oder unter  $0^{\circ}C$  können nur auf HF-beständige, relativ schwerflüchtige Substanzen angewendet werden, die sich in ihm lösen, suspendieren oder emulgieren lassen. Eine Druckerhöhung ist nur in Grenzen anwendbar. Wir haben gefunden, daß sich in HF praktisch unlösliche Gase bei Normaldruck elektrofluorieren lassen, wenn sie während der Elektrolyse (0,4 bis 0,6 A/dm<sup>2</sup>; 5–7 V) in möglichst feiner Verteilung von unten her durch den Elektrolyten zwischen den nicht durch Diaphragmen getrennten, in 2–5 mm Abstand nebeneinander hängenden Elektroden (Gesamtfläche ca. 3500 cm<sup>2</sup>) durchgedrückt werden. Dem wasserfreien HF werden zur Leitfähigkeitserhöhung zweckmäßig ca. 5 Gew.-% KF oder NaF

zugesetzt. Die Stromausbeuten liegen etwa in den Größenordnungen wie bei technisch angewendeten Elektrofluorierungen [2].

Propan ergibt in einer Gesamtstromausbeute von 30–33% hauptsächlich  $C_3F_8$ ,  $CF_3CHF-CF_3$  und  $CF_3CF_2CHF_2$  neben wenig  $CF_4$  und  $C_3F_6H_2$ . Aus Äthan entsteht in 16% Stromausbeute  $C_2F_6$  (Reaktionsausbeute bezogen auf Äthan 26,2%), 5,3%  $C_2F_5H$  (10,3%), 4,2%  $C_2F_4H_2$  (10%) und 0,3%  $CF_4$ . Methan liefert in 8,1% Stromausbeute  $CF_4$  und in 11%  $CF_3H$  neben wenig  $CF_2H_2$  und  $CFH_3$ . (Die Stromausbeute wird aus der eingesetzten Strommenge nach dem Faradayschen Gesetz berechnet;  $c-H + F_2 \rightarrow c-F + HF$ ;  $c = 1/4 C$ ).

Die Reaktionsprodukte können zusammen mit überschüssigem Kohlenwasserstoff völlig gefahrlos mit flüssiger Luft auskondensiert werden, wenn durch gründliches Waschen zunächst mit halbkonz.  $Na_2SO_3$ -Lösung unter Zusatz von etwas KJ, dann mit 20-proz. Kalilauge alles aus Feuchtigkeit im Elektrolyten stammende  $OF_2$  entfernt wird. Andernfalls können sich nach Anreicherung von  $OF_2$  schwere Explosionen ereignen.

$H_2S$  liefert bei der Elektrofluorierung in einem feuchten Elektrolyten in schlechter Ausbeute die schwer trennbaren Verbindungen  $SO_2F_2$ ,  $SOF_2$  und  $SF_4$ . In einem trockenen Elektrolyten bildet sich dagegen  $SF_6$  in 40–42% Stromausbeute (berechnet nach  $H_2S + 4 F_2 \rightarrow SF_6 + 2 HF$ ). Schwefeloxydfluoride treten dann kaum mehr auf; das  $SF_6$  ist nach einmaligem Waschen mit 10-proz. Kalilauge völlig rein.

Bei der Elektrofluorierung von  $N_2O$  bilden sich Produkte, die nach dem Auskondensieren in flüssiger Luft explodieren.

Die genannten Fluorierungsprodukte sind zumeist bekannt, doch konnten sie bisher nur unter Verwendung von elementarem Fluor dargestellt werden.

Eingegangen am 7. Februar 1963 [Z 469]

[1] US.-Pat. 2519983 (22. Aug. 1950), Minnesota Mining & Manufacturing Co., Erf.: J. H. Simons; US.-Pat. 2806817 (6. Aug. 1953), General Electric Co., Erf.: K. J. Wolfe.

[2] J. C. Tatlow, M. Stacey u. A. G. Sharpe: Advances in Fluorine Chemistry. London 1960, Bd. 1, S. 129ff., Butterworth Scientific Publications. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 38–42.

## Zur Reaktivität von Alkylamino-arsanen

Von Dr. H.-J. Vetter, cand. chem. H. Strametz und Priv.-Doz. Dr. H. Nöth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

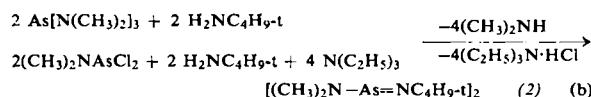
Die Umaminierung von  $As[N(CH_3)_2]_3$  (1) [1] mit sek. Aminen verläuft umso rascher, je geringer die Raumerfüllung von R ist. Die Reaktion (a) mit Piperidin in siedendem Benzol ist



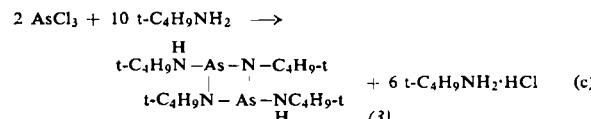
nach 3 Std. beendet, während die Umsetzung mit überschüssigem  $HN(C_2H_5)_2$  oder  $HN(C_4H_9)_2$  längeres Erhitzen erfordert. Die Amino-arsane  $As[N(C_2H_5)_2]_3$  [1],  $K_p = 73^{\circ}C/0,5$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4839$ ;  $As(NC_5H_{10})_3$ ,  $K_p = 139-142^{\circ}C/HV$ ,  $F_p = 49-51^{\circ}C$ ; und  $As[N(C_4H_9-n)_2]_3$ ,  $K_p = 159-161^{\circ}C/HV$ ,  $n_D^{20} = 1,4789$ , sind auf diesem Wege in guten Ausbeuten zugänglich. Sie setzen sich mit  $CS_2$  zu Tris-(dialkyl-dithiocarbaminato)-arsanen [2]  $As[S-C(S)-NR_2]_3$  um, ( $R_2: (CH_3)_2, F_p = 240^{\circ}C; C_5H_{10}, F_p = 230^{\circ}C; (C_4H_9-n)_2, F_p = 124^{\circ}C$ ). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe  $N(CH_3)_2, NC_5H_{10}, N(C_4H_9)_2$  stark ab und zeigt so den Einfluß sterischer Faktoren.

Primäre Amine ergeben bei der Umaminierung mit (1) [3] cyclische Amino-arsane. Für Art und Größe der Ringe sind

hauptsächlich sterische Effekte verantwortlich. So führt die Einwirkung von sperrigem tert.-Butylamin auf (1), im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_9\text{-n}$  [3], über ein  $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$ ,  $K_p = 67^\circ\text{C}/\text{HV}$ ,  $n_D^{25} = 1,4717$ , zu stabilem, dimerem Dimethylamino-tert.-butylimino-arsan (2),  $K_p = 111-113^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5148$ .

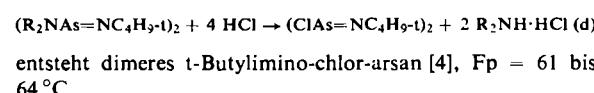


Dimeres tert.-Butylimino-tert.-butylimino-arsan,  $K_p = 125^\circ\text{C}/\text{HV}$ ,  $F_p = 80-85^\circ\text{C}$ , ist durch Umaminierung nicht, jedoch nach (c)



leicht darstellbar.

HCl spaltet die As-N-Bindungen in (2) und (3) selektiv. Bei stöchiometrischem Einsatz werden zunächst die exocyclischen As-N-Bindungen gelöst. Nach (d)



Eingegangen am 11. März 1963 [Z 464]

- [1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 105, 489 (1955).
- [2] L. Bourgeoise u. J. Bolle, Mém. Serv. chim. Etat 34, 411 (1948).
- [3] H.-J. Vetter u. H. Nöth, Angew. Chem. 74, 943 (1962).
- [4] G. Ohlah u. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1428 (1960).

## Trennung und Bestimmung anorganischer Ionen in Eisessig [1]

Von Dr. B. Sansoni und Dipl.-Chem. R. Stolz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel erlaubt zahlreiche neuartige Trennungen anorganischer Ionen durch Fällungsreaktionen [2]. Wir haben erstmals einen qualitativen Kationentrennungsgang in nichtwässriger Lösung entwickelt [2a, 3]. Die kristallwasserhaltigen Metallacetate werden 15 h im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Technisch reiner Eisessig wird einmal ausgefroren.

### Trennungsschema in Eisessiglösung [2a, 3]

- Gegeben: Ag, Ti, Bi, Pb, Cu, Cd, Cr, Al, Ni, Zn, Ba, Sr, Mg, NH<sub>4</sub>
- Löserrückstand: Cr, Al
- KSCN-Fällung: Ag, Ti, Pb, Cu, Cd, Ni
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Fällung: Bi Zn, Ba, Sr, Mg, NH<sub>4</sub>
- SCN<sup>-</sup>-Fällung in Wasser gelöst: Ag, Cu, Ti, Pb/Cd, Ni
- $\text{SO}_4^{2-}$ -Fällung in verd.  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  gelöst: Ba, Sr/Bi, Zn, Mg, NH<sub>4</sub>

Metallionen, die im wässrigen System in einer analytischen Gruppe stehen, gelangen häufig im nichtwässrigen System in verschiedene Gruppenfällungen. Die Fällungen lösen sich oft in Wasser, sind aber allgemein nicht so quantitativ wie dort. Nach dem Ergebnis konduktometrischer Titrationen fallen in Eisessig:

AgSCN, TISCN,  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{SCN})_{1,4}[\text{CuSCN}/\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ ,  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ;  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

HgAc<sub>2</sub> ergibt mit SCN<sup>-</sup> zuerst  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , dann  $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$  und schließlich  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ .

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante der reinen Acetatlösungen in Eisessig unter analytischen Bedingungen gemessen (Eisessig p.a. mit 0,1 bis 0,3% H<sub>2</sub>O; Acetate wie oben; Lösungen enthalten 0,2 bis 0,9%

H<sub>2</sub>O; 25 ± 0,2 °C; Messungen in Glovebox über  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs ist 1,0 bis 1,1·10<sup>-7</sup>, diejenige der 0,1n-Acetatlösungen 2 bis 1·10<sup>-5</sup> (NH<sub>4</sub>, Ba), 8,7 bis 7,7·10<sup>-6</sup> (Sr, Mg, Tl), 2 bis 1,3·10<sup>-6</sup> (Ni, Cd, Pb) und 1,1 bis 0,9·10<sup>-7</sup> (Bi, Cu) [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]. Das Minimum der Äquivalentleitfähigkeiten liegt zwischen 0,1 und 0,01n und sinkt in der Reihe NH<sub>4</sub>, Tl; Ba, Sr, Mg; Cd, Ni, Pb von 0,14 auf 0,005, für Cu und Bi auf < 0,005 [ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Val}^{-1}$ ]. Die Dielektrizitätskonstanten der 0,1n-Lösungen betragen 7,2 bis 8,5 und der 0,01n-Lösungen 6,5 bis 6,7. Das ist bemerkenswert nahe der DK des verwendeten Lösungsmittels von 6,4 bis 6,5 (wasserfrei 6,14).

Demnach dissoziieren die untersuchten Metallacetate in Eisessig überraschend wenig. Das ist zusammen mit andersartiger Solvatation [1b] eine wesentliche Ursache für die im Vergleich zum wässrigen System unterschiedlichen und leider häufig nicht so quantitativen Fällungen. Sie erklärt auch die oft starke Abhängigkeit der Kationenfällung in Eisessig von der Art des Anions.

Konduktometrische Titrationen erlauben in Eisessig quantitative Bestimmungen von etwa 5 bis 120 mg Nitrat durch Fällung mit 0,2n BaAc<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O als Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie von etwa 20 bis 200 mg Natrium durch Fällung mit 0,5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ni<sup>2+</sup> wird von Co<sup>2+</sup> durch Fällung mit SCN<sup>-</sup> als  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \downarrow$  abgetrennt, während tiefblaues [Co(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in Lösung bleibt [4].

Eingegangen am 18. März 1963 [Z 476]

[1] G. Kamai u. Z. L. Khisamova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 105, 489 (1955).

[2] L. Bourgeoise u. J. Bolle, Mém. Serv. chim. Etat 34, 411 (1948).

[3] H.-J. Vetter u. H. Nöth, Angew. Chem. 74, 943 (1962).

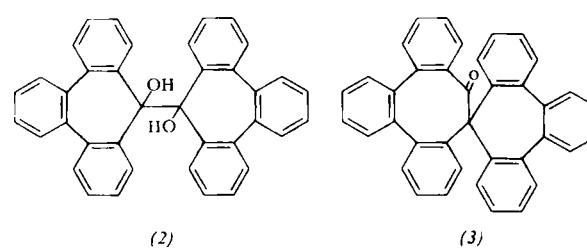
[4] G. Ohlah u. A. Oswald, Canad. J. Chem. 38, 1428 (1960).

## Hexabenzooctalen aus Tribenzotropo

Von Dr. W. Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Tribenzotropo (1) erhält man leicht aus dem Diels-Alder-Addukt von Furan an 4,5-Dehydro-2,3; 6,7-dibenzotropo [1] durch katalytische Hydrierung und anschließende Wasser-



abspaltung. Reduktion von (1) mit Magnesium/Magnesiumjodid in Äther/Benzol führt zum Pinakol (2) ( $F_p = 220$  bis  $221^\circ\text{C}$ ; 30–35%), das mit Eisessig/Schwefelsäure oder mit Phosphorpentoxid in Xylool glatt Pinakol-Umlagerung

