

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 $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{MeOsO}_6$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, Ca; Me}^{\text{I}} = \text{Li, Na}$). 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°C dargestellt. Sie sind isotyp mit den entspr. Oxorhenaten [3,4] und Oxoiodaten(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 $\text{Ba}_5(\text{OsO}_6)_2$. 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°C; es ist isotyp mit K_3ReO_5 und K_3JO_5 [3,4]. Hexaoxosalze des Typs K_5MeO_6 ($\text{Me} = \text{Os, Re, J}$) konnten nicht erhalten werden. Die Oxydation von metallischem Os in Gegenwart von BaO verläuft zu träge, um so zu $\text{Ba}_5(\text{OsO}_6)_2$ zu gelangen. Läßt man jedoch $\text{BaOsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und BaO ($\text{Os}:\text{Ba} = 1:2,5$) im N_2 -Strom bei 700°C reagieren, so erhält man zunächst ein äquimolares Gemisch von Ba_2OsO_5 und Ba_3OsO_6 [6], das bei 500°C mit O_2 zu $\text{Ba}_5(\text{OsO}_6)_2$ oxydiert werden kann. Bariumhexaoxoosmat(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 $\text{Ba}_5(\text{OsO}_6)_2$ disproportionieren im N_2 -Strom bei 800°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°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/dm²; 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 cm²) durchgedrückt werden. Dem wasserfreien HF werden zur Leitfähigkeitserhöhung zweckmäßig ca. 5 Gew.-% KF oder NaF

zugesezt. 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 , $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CF}_3$ und $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ neben wenig CF_4 und $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$. Aus Äthan entsteht in 16% Stromausbeute C_2F_6 (Reaktionsausbeute bezogen auf Äthan 26,2%), 5,3% $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ (10,3%), 4,2% $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ (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; $\text{c-H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{c-F} + \text{HF}$; $\text{c} = 1/4 \text{ C}$).

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 $\text{H}_2\text{S} + 4 \text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6 + 2 \text{HF}$). 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

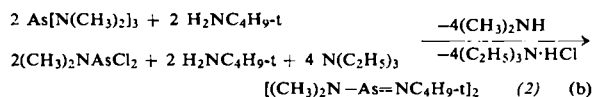
Die Umaminierung von $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (I) [1] mit sek. Aminen verläuft umso rascher, je geringer die Raumerfüllung von R ist. Die Reaktion (a) mit Piperidin in siedendem Benzol ist



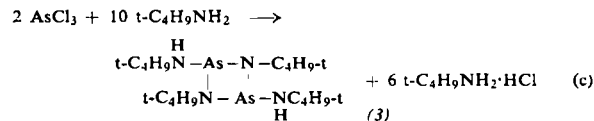
nach 3 Std. beendet, während die Umsetzung mit überschüssigem $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ längeres Erhitzen erfordert. Die Amino-arsane $\text{As}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ [1], $K_p = 73^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4839$; $\text{As}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$, $K_p = 139-142^\circ\text{C}/\text{HV}$, $F_p = 49-51^\circ\text{C}$; und $\text{As}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$, $K_p = 159-161^\circ\text{C}/\text{HV}$, $n_D^{20} = 1,4789$, sind auf diesem Wege in guten Ausbeuten zugänglich. Sie setzen sich mit CS_2 zu Tris-(dialkyl-dithiocarbaminato)-arsanen [2] $\text{As}[\text{S-C}(\text{S})-\text{NR}_2]_3$ um, (R_2 : $(\text{CH}_3)_2$, $F_p = 240^\circ\text{C}$; C_5H_{10} , $F_p = 230^\circ\text{C}$; $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $F_p = 124^\circ\text{C}$). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NC_5H_{10} , $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ stark ab und zeigt so den Einfluß sterischer Faktoren.

Primäre Amine ergeben bei der Umaminierung mit (I) [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 $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{HNC}_4\text{H}_9\text{-t})_2$, $K_p = 67^\circ\text{C}/\text{HV}$, $n_D^{20} = 1,4717$, zu stabilem, dimerem Dimethylamino-tert.-butylimino-arsan (2), $K_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$, $n_D^{25} = 1,5148$.

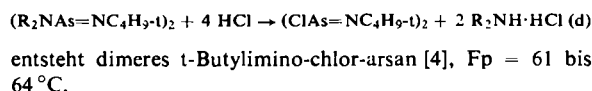


Dimeres tert.-Butylamino-tert.-butylimino-arsan, $K_p = 125^\circ\text{C}/\text{HV}$, $F_p = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, ist durch Umaminierung nicht, jedoch nach (c)



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 P_2O_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, NH₄
 Löserückstand: Cr, Al
 KSCN-Fällung: Ag, Ti, Pb, Cu, Cd, Ni
 H₂SO₄-Fällung: Bi Zn, Ba, Sr, Mg, NH₄
 SCN⁻-Fällung in Wasser gelöst: Ag, Cu, Ti, Pb/Cd, Ni
 SO₄²⁻-Fällung in verd. HNO₃/H₂O gelöst: Ba, Sr/Bi, Zn, Mg, NH₄

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 Titrations fallen in Eisessig:

AgSCN, TlSCN, Pb(SCN)₂, Cu(SCN)₂, [CuSCN/Cu(SCN)₂], Cd(SCN)₂, Ni(SCN)₂; BaSO₄, SrSO₄, Bi₂(SO₄)₃, MgSO₄, (NH₄)₂SO₄.

HgAc₂ ergibt mit SCN⁻ zuerst Hg(SCN)₂, dann Hg(SCN)₃⁻ und schließlich Hg(SCN)₄²⁻.

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% H₂O; Acetate wie oben; Lösungen enthalten 0,2 bis 0,9%

H₂O; $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$; Messungen in Glovebox über P_2O_5). Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Eisessigs ist 1,0 bis $1,1 \cdot 10^{-7}$, diejenige der 0,1n-Acetatlösungen 2 bis $1 \cdot 10^{-5}$ (NH₄, Ba), 8,7 bis $7,7 \cdot 10^{-6}$ (Sr, Mg, Tl), 2 bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ (Ni, Cd, Pb) und 1,1 bis $0,9 \cdot 10^{-7}$ (Bi, Cu) [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]. Das Minimum der Äquivalentleitfähigkeiten liegt zwischen 0,1 und 0,01 n und sinkt in der Reihe NH₄, 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 Solvation [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 Titrations erlauben in Eisessig quantitative Bestimmungen von etwa 5 bis 120 mg Nitrat durch Fällung mit 0,2n BaAc₂·H₂O als Ba(NO₃)₂ sowie von etwa 20 bis 200 mg Natrium durch Fällung mit 0,5 n H₂SO₄ oder (COOH)₂·2H₂O. Ni²⁺ wird von Co²⁺ durch Fällung mit SCN⁻ als Ni(SCN)₂ ↓ abgetrennt, während tiefblaues [Co(SCN)₄]²⁻ in Lösung bleibt [4].

Eingegangen am 18. März 1963 [Z 476]

[1] Trennungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln III. a) I. Mittlg. B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 595 (1954); b) II. Mittlg. Z. Naturforsch. 11b, 117 (1956).

[2] a) B. Sansoni u. W. Hass, Abschlußarbeit Regensburg, März 1953; b) B. Sansoni, Angew. Chem. 66, 330 (1954); c) K. Starke u. A. T. Casey, Master's Thesis, Vancouver B.C., April 1953; H. Hardt, Vortrag Bonn 1962 (Angew. Chem. 74, 500 (1962)).

[3] R. Stolz, demnächst erscheinende Dissertation, Marburg/L. 1963.

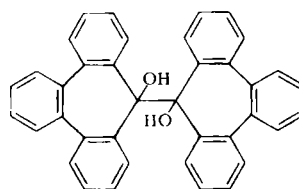
[4] Mit Berrang, Arold, Murawski u. v. Elsner, unveröffentl. 1962/3.

Hexabenzooctalen aus Tribenzotropen

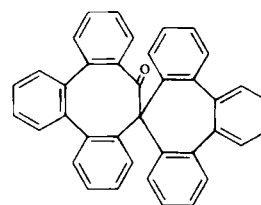
Von Dr. W. Tochtermann

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

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

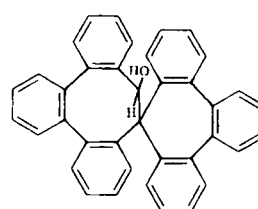


(2)

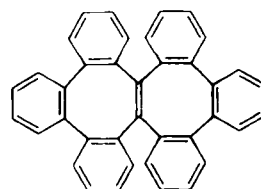


(3)

abspaltung. Reduktion von (1) mit Magnesium/Magnesiumjodid in Äther/Benzol führt zum Pinakol (2) ($F_p = 220$ bis 221°C ; 30–35%), das mit Eisessig/Schwefelsäure oder mit Phosphorperoxyd in Xylol glatt Pinakol-Umlagerung



(4)



(5)