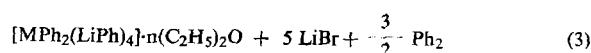
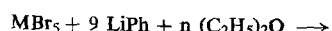


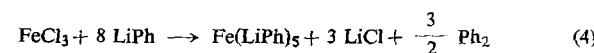
Die Produkte sind schwarzbraune bis schwarze feinkristalline, äußerst oxydations- und hydrolyseempfindliche Substanzen, die in Petroläther unlöslich, in Äther etwas, in Benzol und



Dioxan dagegen gut löslich sind. Der Kristalläther ($n = 3,5$ bis 4) ist so fest gebunden, daß er auch beim Umkristallisieren der Komplexe aus Benzol erhalten bleibt.

Die ätherischen oder benzolischen Lösungen der Verbindungen reagieren mit elementarem Wasserstoff – die Wolfram-Verbindung erheblich rascher als die Niob-Verbindung – unter Bildung von metallorganischen Hydridokomplexen. Dabei entsteht das in Äther zunächst lösliche, nach Ausfällen mit Kohlenwasserstoffen jedoch unlösliche schwarze $\text{WH}(\text{LiPh})_2$. Aus der Niob-Verbindung konnten bisher zwei gleichfalls unlösliche Komplexe isoliert werden mit einem und zwei Hydridwasserstoffatomen pro Niob-Atom.

Eisen(III)-chlorid ist entsprechend der Stellung des Eisens im Periodensystem in der Lage, in beiden Richtungen zu reagieren. Oberhalb 0°C tritt nach Gleichung (1) Reduktion zu sehr fein verteilt, pyrophorem Metall ein, dem das in Äther unlösliche Lithiumchlorid beigemengt ist. Umsetzung bei etwa -15°C führt zu einem in Äther löslichen Produkt, das nach Abtrennen des gleichzeitig entstandenen Lithiumchlorids und des überschüssigen Phenyllithiums mit Petroläther als dunkel-rotbraunes, überaus empfindliches Pulver ausgefällt werden kann. Das Produkt besitzt bei Verwendung einer lithiumbromid-haltigen Lösung von Phenyllithium (aus Brombenzol) die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{LiPh})_5 \cdot \text{LiBr}$, bei Verwendung einer lithiumbromid-freien Lösung (aus Diphenylquecksilber) die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{LiPh})_5$. Es bildet sich nach



In geringer Menge entsteht daneben ein Hydridokomplex des Eisens, der sich nach der Isolierung nicht mehr in Äther löst. Der Hydridwasserstoff wird durch die Oxydation von Phenyllithium zu Biphenyldilithium geliefert.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 24. November 1966] [VB 50]

Neuere Ergebnisse in der Chemie des Chroms

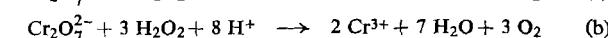
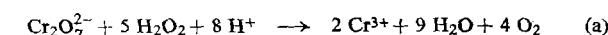
Von H. L. Krauss^[*]

1. Chromperoxide

CrCl_3 oder $\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq}$ reagieren in Tetrahydrofuran mit überschüssigem konzentriertem H_2O_2 nach intermediärer Bildung von $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ zu einem tiefblauen Chrom(VI)-peroxid. Spektroskopisch ist die blaue Verbindung identisch mit „ CrO_5 “, das in THF gut haltbar ist. Die Substanz zeigt in Wasser, Äther, Alkohol und THF das gleiche breite Absorptionsmaximum bei 580 nm.

Die Elektrophorese von „ CrO_5 “ in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ mit LiClO_4 als Leitsalz ergab überraschenderweise, daß es sich bei der blauen Verbindung um ein Anion handelt. Es wird angenommen, daß hier die Ionen $\text{CrO}_6\text{H}^\ominus$ oder $\text{CrO}_5\text{X}^\ominus$ ^[1, 2] vorliegen, deren Absorption mit der des „ CrO_5 “ (bei gleichem pH) identisch ist.

Die Zersetzung von „ CrO_5 “ in Wasser ($\text{pH} = 1$) liefert bei H_2O_2 - (Gl. (a)) oder Chromat-Überschüß (Gl. (b)) verschiedene Mengen Sauerstoff bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeit:



Geschwindigkeitsbestimmend für Gl. (a) und Gl. (b) ist der Angriff der Protonen, von deren Konzentration die Zersetzungsgeschwindigkeit in erster Ordnung abhängt. Die scheinbare katalytische Zersetzung von H_2O_2 in Gl. (a) erklärt sich durch eine Redoxreaktion zwischen dem Chromperoxid und dem Wasserstoffperoxid.

2. Oberflächenchemie des Chroms

In Fortführung der Arbeiten über Chrom(IV)- und Chrom(III)-Verbindungen an der Oberfläche amorpher Aluminiumsilicate mit verschiedenem Si/Al-Verhältnis wurden das magnetische und das optische Verhalten bei verschiedenen Temperaturen, Sauerstoffpartialdrucken und Konzentrationen untersucht. In allen Fällen war eine Unterscheidung zwischen dem an der Oberfläche chemisorbierten und dem kapillar festgehaltenen Chrom möglich.

Nur das Oberflächen-Chrom zeigt katalytische Aktivität, etwa bei der Äthylen-Polymerisation. Die Oxidationszahl des Oberflächen-Chroms liegt bei entsprechendem Sauerstoffangebot und einer „Aktivierung“ bei 400 bis 600°C stets zwischen 5 und 6, wobei die höchsten Oxidationszahlen (5,95) auf reinem $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ erreicht werden. Ein Vergleich quantitativer ESR-Messungen mit den analytischen Ergebnissen zeigt, daß die im Oberflächen-Chrom auftretende paramagnetische Komponente nicht mit Chrom(V) identisch sein kann. Es wird angenommen, daß es sich bei der ESR-aktiven Spezies um Chrom(IV)-Ionen in spezieller Kristallumgebung handelt; auch die Bandenform läßt diesen Schluß zu.

In einer Hochtemperatur-Küvette für Reflexionsmessungen im Sichtbaren und im nahen IR-Bereich wurden die Redoxreaktionen optisch untersucht. Es zeigt sich dabei eine vollkommene Übereinstimmung mit den analytisch erhaltenen Ergebnissen bezüglich der Abfolge Reduktion-Reoxidation beim Aktivierungsprozeß. Im aktiven Material liegt Cr(VI) in Form von Bichromat vor. Die katalytische Reaktion mit Äthylen wurde gleichfalls optisch untersucht. Der Startschritt besteht offenbar in einer Reduktion des Oberflächen-Chroms(VI), die zur Bildung der katalytisch aktiven Zentren führt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 15. Dezember 1966] [VB 63]

[*] Prof. Dr. H. L. Krauss
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

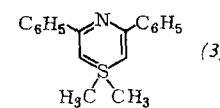
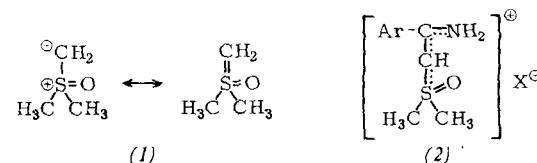
[1] W. P. Griffith, J. chem. Soc. (London) 1962, 3948.

[2] D. G. Tuck u. B. D. Faithful, J. chem. Soc. (London) 1965 5753.

Zur Chemie der Schwefel-Ylide

Von H. König^[*]

Während Zimtsäurenitril analog den α, β -ungesättigten Ketonen durch Dimethyloxosulfonium-methylid (1) in Phenylcyclopropancarbonitril umgewandelt wird, entsteht aus Zimtsäureanilid nur wenig Cyclopropan-Derivat neben viel 1,3-Diphenylpyrrolidon. Nebenprodukte aus anderen α, β -



[*] Dr. H. König
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen/Rhein