

Die Ionenaustrachereigenschaften eines Titan-Hexacyanoferrat(II)-Komplexes der ungefährnen Zusammensetzung  $[(\text{TiO})_2(\text{OH})\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  prüften K. H. Lieser, J. Bastian, A. B. H. Hecker und W. Hild. Man erhält das gelartige Produkt, das sich trocknen (enthält summarisch noch 21 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) und sieben läßt (Korngrößen 0,1 bis > 1 mm) und in Wasser unlöslich ist, durch Fällen aus 0,5 M  $\text{TiCl}_4$ - plus 2 M  $\text{HCl}$ -Lösung mit einer 0,4 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - oder Hexacyanoferrat(II)-säure-Lösung. Eigenschaften: im Kontakt mit  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{pH} \approx 3$ ; Austauschkapazität 1,4 bis 1,5 mval/g (theoret. 2,3 mval/g, d.h. maximal 1 austauschfähiges Proton pro  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Einheit); spez. Oberfläche  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ ; beständig in 2 M  $\text{HCl}$ , langsam zerstetlich in 5 M  $\text{HCl}$ ; ab  $\text{pH} = 4$  ( $\text{NaOH}$ -Titration) Zersetzung zu  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + Titanoxid-Gel. Die Cs-Selektivität ist sehr groß; im Konzentrationsbereich  $10^{-8}$  bis 1 mol/l ergeben sich für die Alkali- und die Erdalkalimetalle die Selektivitätsreihen  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$  bzw.  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$ . Trennfaktoren für einige 1:1-Lösungen bei  $\text{pH} = 2,1$  bis 2,4:  $\text{Cs/Rb} = 5,5$ ,  $\text{Cs/NH}_4 = 42,8$ ,  $\text{Cs/Li} = 23$ ;  $\text{K/NH}_4 = 9,4$ ;  $\text{Na/Li} = 12$ ;  $\text{Ba/Sr} = 4,7$ ;  $\text{Ba/Be} = 27$ ;  $\text{Sr/Ca} = 1,2$ ,  $\text{Sr/Mg} = 9,3$ . Der Austausch verläuft rasch ( $\tau_{1/2} \approx 2 \text{ min}$ ); zwei langsamere Vorgänge mit  $\tau_{1/2} \approx 10 \text{ min}$  bzw. 20 Std. sind nachgeschaltet. Im pH-Bereich 2,5 bis 0 ändern sich die Verteilungskoeffizienten um Faktoren 10 bis 1000. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 815, 872 (1967) / -Jg. [Rd 740]

Sämtliche Fluorotellursäuren  $\text{TeF}_n(\text{OH})_{6-n}$  stellten L. Kolditz und I. Fritz her, die Glieder mit  $n = 1$  bis 4 aus Tellursäure plus Flußsäure, die Pentafluorotellursäure aus Bariumtellurat plus Fluorschwefelsäure. Das fest anfallende Fluorotellursäure-Gemisch läßt sich papier- oder säulenchromatographisch bei  $0^\circ\text{C}$  an Cellulose trennen (Laufmittel: 75 ml Propanol + 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 g Trichloressigsäure), mit folgenden  $R_f$ -Werten:

n = 5	n = 4	n = 3	n = 2	n = 1	n = 0
0.980	0.854	0.745	0.577	0.365	0.264

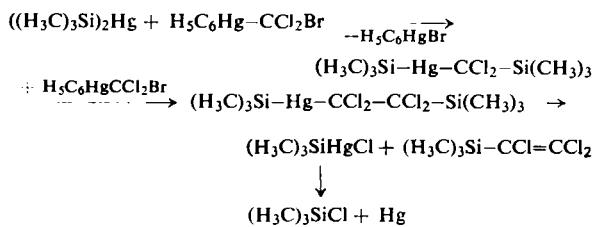
Die hauptsächlich gebildeten Di- und Tetrafluorotellursäuren sind stärker sauer als  $\text{Te}(\text{OH})_6$ ; sie sind gegen schwache Basen (z.B. Pyridin, Chinolin) einbasisig, gegen starke Basen zweibasisig. — Setzt man  $\text{Te}(\text{OH})_6$  ohne stärker anzusäuern in wäßriger Lösung mit  $\text{KF}$  um, so entsteht ein auch im Kontakt mit der Lösung stabiles Produkt  $\text{Te}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{KF}$ . Da  $\text{H}_2\text{O}-\text{IR}$ -Banden fehlen, alles Fluor direkt mit  $\text{ZrOCl}_2$  titrierbar ist und röntgenographisch ein Gemenge  $\text{Te}(\text{OH})_6 + \text{KF}$  auszuschließen ist, liegt offenbar ein Komplex mit erhöhter Te-Koordinationszahl vor. / Z. anorg. allg. Chem. 349, 175, 184 (1967) / -Jg. [Rd 741]

## LITERATUR

Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds. Von C. G. Overberger, J.-P. Anselme und J. G. Lombardino. Aus der Reihe „Modern Concepts in Chemistry“. The Ronald Press Company, New York 1966. 1. Aufl., VI, 115 S., geb. § 7.00.

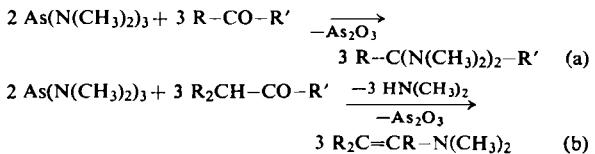
Im vorliegenden Buch unternehmen die Autoren den durchaus geglückten Versuch, das riesige Stoffmaterial der organischen Verbindungen mit NN-Bindungen auf knappem Raum übersichtlich darzustellen. Neben einer theoretischen Einleitung und einem Autoren- und Sach-Register enthält der Band folgende Abschnitte: Hydrazine, Azomethine mit NN-Bindungen (Hydrazone, Azine, Osazone), Azoverbindungen, Diazoverbindungen (Aromatische Diazoniumsalze, Diazoalkane, Diazirine), Hydrazide, N-Nitrosamine (N-

Dihalogencarben-Insertion in die Si-Hg- und Ge-Hg-Bindung tritt nach D. Seyferth, R. J. Cross und B. Prokai bei der Reaktion zwischen Bromdichlormethyl- (oder Dibromchlormethyl-)phenylquecksilber und Bis(trimethylsilyl)- bzw. Bis(trimethylgermyl)quecksilber ein (Molmengen 2:1; in Benzol bei 65–75 °C; 70 min). Als wichtigste Endprodukte erhält man



Trihalogenvinyl-trimethylsilan oder -german in 43 bzw. 63 % Ausbeute (Filtration; Gas-flüssig-Verteilungschromatographie). Für die plausible angegebene Reaktionsfolge ist noch ungeklärt, ob eine bimolekulare Reaktion zwischen den beiden Hg-Verbindungen oder ein  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_2\text{Br}$ -Zerfall geschwindigkeitsbestimmend ist. / J. organometallic Chem. 7, P 20 (1967) / -Jg. [Rd 744]

Ein neues Verfahren zur Synthese von Aminalen und Enaminen fand H. v. Hirsch in der Umsetzung von Tris(dimethylamino)-, Trispiperidino- oder Tris(1-pyrrolidinyl)arsin mit Aldehyden oder Ketonen. Aminale entstehen, wenn kein vicinaler Wasserstoff vorhanden ist (Gl. (a)); ansonsten tritt Dialkylaminabspaltung zu Enaminen ein (Gl. (b)).



Es wurden beispielsweise hergestellt:

Aminale	$\text{Kp}$ (°C/Torr)	Ausb. (%)
$\omega, \omega$ -Bis(dimethylamino)toluol	51/2	73
Bis(dimethylamino)methan	77	84
<hr/>		
Enamine		
1-Piperidino-cyclohexen	70/2	75
$\alpha$ -(1-Pyrrolidinyl)styrol	75/1	25
4-Dimethylamino-N-methyl- $\Delta^3$ -piperidein	76/10	83

/ Chem. Ber. 100, 1289 (1967) / -Jg.

[Rd 745]

Nitramine), Azide (Tetrazene, Triazene). Jedes dieser Kapitel ist sorgfältig untergliedert und mit einem eigenen Literatur-Verzeichnis versehen, in dem Übersichtsartikel und Zusammenfassungen besonders hervorgehoben sind. Die Literatur wurde bis 1965 erfaßt.

Es liegt in der Natur der Sache, daß auf 115 Seiten nur informativ über die aufgeführten Substanzklassen berichtet werden kann und daß eine zum Teil subjektiv bedingte Auswahl vorgenommen werden muß. Die Autoren haben es jedoch verstanden, diese Auswahl so günstig zu treffen, daß sich der Leser leicht einen Überblick über die Darstellung und das reaktive Verhalten, besonders aber über die Bearbeitung der Verbindungen im letzten Jahrzehnt verschaffen kann.

E. Fahr [NB 619]