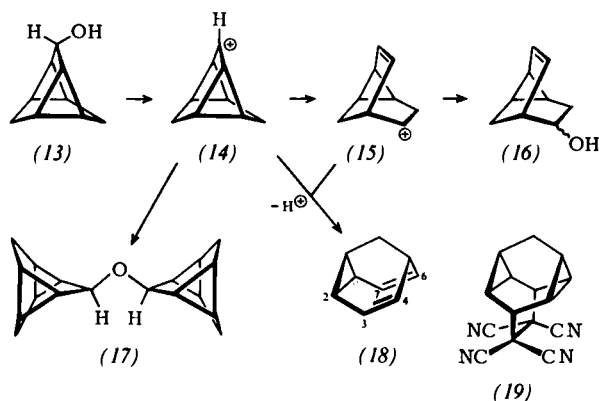


Benzol bei 20 °C zum Homo-Diels-Alder-Addukt (19) reagiert. Das NMR-Spektrum beweist die Konstitution (19) und widerlegt eindeutig Strukturen, die durch Addition in 4,6- oder 2,6-Stellung entstanden wären.



[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls,
am 8. November 1967]

[VB 124]

Rhenium(VII)-oxid und „Perrheniumsäure“

Von B. Krebs[*]

Struktur und Koordinationsverhältnisse des festen Re_2O_7 und der festen „Perrheniumsäure“ waren bisher unbekannt. Versuche, die Konstitution aufgrund von Spektren und thermodynamischen Daten vorauszusagen, führten nicht zu eindeutigen Resultaten. Durch Röntgenstrukturanalyse konnten nun die vollständigen Strukturen der beiden Verbindungen aufgeklärt werden; im Fall der „Perrheniumsäure“ ergab sich damit gleichzeitig die bisher unbekannte analytische Zusammensetzung. Beide Strukturen sind durch ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse gekennzeichnet. Es liegen nebeneinander weitgehend kovalent gebundene ReO_6 -Oktaeder und ReO_4 -Tetraeder vor.

Dirheniumheptoxid kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (D_2^4) mit $a = 12,508$, $b = 15,196$, $c = 5,448$ Å, $Z = 8$ und stellt einen neuen Strukturtyp dar, der kaum direkte Beziehungen zu anderen Oxidstrukturen hat⁽¹⁾. Ketten von über Ecken verknüpften ReO_6 -Oktaedern sind so über Ecken durch ReO_4 -Tetraeder verbunden, daß ein polymeres Doppelschichtgitter entsteht. Die Doppelschicht kann als Anordnung von Ringen von vier über Ecken verbundenen Polyedern (O—T—O—T) beschrieben werden, die ihrerseits über Oktaederecken verknüpft sind. Die Bindungsabstände in den Tetraedern liegen zwischen 1,68 und 1,81 Å, wobei die endständigen Bindungen entsprechend ihrem höheren Bindungsgrad kürzer sind als die Brückenabstände. Die Oktaeder sind stark verzerrt: Re ist parallel zu einer dreizähligen Oktaeder-

achse aus dem Zentrum verschoben (drei Re—O-Abstände zwischen 2,06 und 2,16, die restlichen drei zwischen 1,65 und 1,75 Å).

Re_2O_7 bildet damit einen Übergang zwischen den Strukturen der stärker ionischen Oxide MoO_3 und WO_3 (verzerrt oktaedrische Sechserkoordination) und der Molekülstruktur von RuO_4 und OsO_4 (tetraedrische Viererkoordination). Der Mechanismus der Verdampfung des Oxids unter Bildung von Re_2O_7 -Molekülen mit tetraedrischer Koordination läßt sich aus der Struktur zwanglos ableiten.

Feste „Perrheniumsäure“ (sie kann aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden) hat eine Molekülstruktur, in der ebenfalls verzerrte ReO_6 -Oktaeder neben ReO_4 -Tetraedern vorliegen (in dem zweikernigen Molekül ist ein Oktaeder über eine Ecke mit einem Tetraeder verknüpft)⁽²⁾. Die Tatsache, daß zwei der endständigen Re—O-Bindungen im Oktaeder mit 2,21 Å sehr viel länger sind als alle anderen (Oktaeder: endständig 1,73–1,76 Å; Brücke 2,10 und 1,80 Å; Tetraeder: endständig 1,73–1,77 Å), läßt in Übereinstimmung mit dem Breitlinien- ^1H -NMR-Spektrum und dem IR-Spektrum die Formulierung der Verbindung als Dirheniumdihydroheptoxid $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ mit dreibändigem Sauerstoff im H_2O als richtig erscheinen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

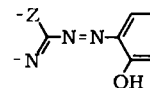
[VB 132]

[2] H. Beyer, O. Glemser u. B. Krebs, Angew. Chem. 80, 286 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

Heterocyclische Azofarbstoffe in der Komplexchemie und in der analytischen Chemie

Von L. Sommer[*]

Seit mehreren Jahren werden Azofarbstoffe als empfindliche Reagentien in der analytischen Chemie (z.B. zur Spurenanalyse und spektralphotometrischen Metallbestimmung sowie als Metallindikatoren bei chelatometrischen Titrationen) angewendet. Eine besondere Stellung haben N-heterocyclische Azofarbstoffe mit der charakteristischen Donator-Gruppierung



erobert. Die Farbstoffe von Pyridin, Thiazol, Triazol und Tetrazol bilden allgemein rote oder rotorange Metallchelate, die Derivate von *p*-Kresol, *p*-Methoxy-phenol und Chromotropsäure blaue oder grüne Metallchelate, die mehr oder weniger in Wasser löslich sind. Metallionen mit leeren und ganz oder zum Teil gefüllten d-Orbitalen sind besonders reaktionsfähig. Die analytisch wertvollsten Reaktionen der heterocyclischen Azofarbstoffe sind jene mit den Ionen von Cu^{II} , Zn , Cd , Sc , Lanthaniden, Ti^{IV} , V^{V} , Nb^{V} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Pd^{II} , Ga , In , Ti^{III} , Pb^{II} sowie UO_2^{2+} . Keine analytische Bedeutung haben die Reaktionen von Be , Ca , Sr , Ba , Al , Sb^{III} , Cr^{III} , Mo^{VI} , W^{VI} , wenn keine zusätzlichen Donatorgruppen im Farbstoffmolekül anwesend sind.

Die Komplexbildung in Lösung wurde für 4-(2-Pyridinazo)-resorcin (PAR) und 4-(2-Thiazolazo)resorcin (TAR) eingehend untersucht und mit jener bei 1-(2-Pyridinazo)-2-naphthol (PAN) und seinem Thiazol-Analogon (TAN) verglichen.

PAR und TAR geben protonierte und „normale“ 1:1-Metallchelate in einem breiten pH-Bereich; bei $\text{pH} \geq 5$ und in Lösungen mit einem Reagensüberschuß entstehen auch 1:2-Chelate, die aber mit Cu^{II} nur schwierig, mit Uranyl nicht gebildet werden.

[*] Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun., im Druck.

[*] Prof. Dr. L. Sommer
Institut für analytische Chemie der Universität
Brno, Kotlářská 2 (CSSR)