

## Fluorierung von Xenon

R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch und K. Rödder,  
Münster/Westf.

Xenondifluorid bildet sich in glatter Reaktion, wenn man auf ein Gemisch von Xenon und Fluor, das sich in einer geschlossenen Quarzampulle befindet, Funkenentladungen einwirken läßt [10]. Zur Zeit wird 1 g/Tag dargestellt.

## Oxomercurate(II) der Alkalimetalle

R. Hoppe und H. J. Röhrlborn, Münster/Westf.

Mischungen von  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_{0,63}$ ,  $\text{RbO}_{0,85}$  oder  $\text{CsO}_{1,25}$  mit  $\text{HgO}$  im Verhältnis  $\text{M}^1:\text{Hg} = 2:1$  wurden im Sinterkorundfingertiegel in einer Glasampulle auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzt. In allen Fällen bildeten sich die bislang unbekannten Verbindungen vom Typ  $\text{M}_2\text{HgO}_2$ . Einkristalle von  $\text{Na}_2\text{HgO}_2$  und  $\text{K}_2\text{HgO}_2$  wurden durch 10-stündiges Tempern bei  $500^\circ\text{C}$  (Quarzampulle) und 100-stündiges Nachtempern bei  $350^\circ\text{C}$  erhalten.

Diese Oxomercurate(II) sehen farblos aus und sind ungewöhnlich empfindlich gegen Feuchtigkeit. Selbst mit über Na getrocknetem Petroleum bilden sich schnell gelborange bis rote Hydrolysenprodukte.

Nach Pulveraufnahmen kristallisieren alle Verbindungen tetragonal-raumzentriert:

$\text{Li}_2\text{HgO}_2$	$a_0 = 3,55 \text{ \AA}$	$c_0 = 11,22 \text{ \AA}$	$c/a = 3,16$
$\text{Na}_2\text{HgO}_2$	3,42	13,32	3,89
$\text{K}_2\text{HgO}_2$	3,92	13,94	3,56
$\text{Rb}_2\text{HgO}_2$	4,13	14,19	3,44
$\text{Cs}_2\text{HgO}_2$	4,35	14,51	3,34

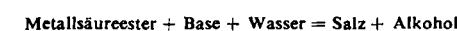
Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen  $\text{Na}_2\text{HgO}_2$  und  $\text{K}_2\text{HgO}_2$  wurde an Einkristallen mit Hilfe von Fouriermethoden bestimmt. Sie kristallisieren in der Raumgruppe  $D_4^9 - I\bar{4}2$  mit 2 Hg in 2(a), 4 Na bzw. 4 K in 4(e) mit  $z_{\text{Na}} = 0,325$  bzw.  $z_K = 0,331$  und 4 O in 4(e) mit  $z_O = 0,147$  ( $\text{Na}_2\text{HgO}_2$ ) bzw.  $z_O = 0,138$  ( $\text{K}_2\text{HgO}_2$ ). Die Struktur ist gut belegt [ $\text{Na}_2\text{HgO}_2$ : 80 Reflexe (h01),  $R=R'=7,8\%$ ;  $\text{K}_2\text{HgO}_2$ : 62 Reflexe (h0l),  $R=R'=7,7\%$ ; Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Absorption berücksichtigt]. Es wurden Drehkristall-, Weissenberg-, Präcession- und Laue-Aufnahmen nach [100] und [001] angefertigt. Wahrscheinlich kristallisieren auch  $\text{Rb}_2\text{HgO}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{HgO}_2$ , nicht aber  $\text{Li}_2\text{HgO}_2$  im gleichen Strukturtyp.

Wichtigstes Strukturelement ist die lineare Baugruppe  $[\text{HgO}_2]^{2-}$  mit  $\text{Hg}-\text{O} = 1,96 \text{ \AA}$  ( $\text{Na}_2\text{HgO}_2$ ) bzw.  $1,93 \text{ \AA}$  ( $\text{K}_2\text{HgO}_2$ ). Na bzw. K sind von je 5 O umgeben (tetragonale Pyramide).

## Darstellung definierter Polyniobate durch Hydrolyse von Niobsäure-pentaäthylester

K. F. Jahr, J. Fuchs und G. Heller, Berlin

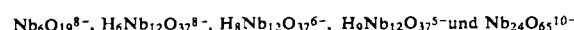
Die Hydrolyse eines im organischen Lösungsmittel gelösten Metallsäureesters wird durch einen Kondensationsvorgang überlagert. Die dabei intermediär entstehenden Polyanionen können durch Salzbildung fixiert werden, wenn eine geeignete Base zugegen ist. Auf diese Weise lassen sich durch Verseifung von Niobsäure-pentaäthylester definierte Polyniobate erhalten. Der Kondensationsgrad der Polyanionen wird ebenso wie das Base-Säure-Verhältnis der Salze im wesentlichen durch den  $pK$ -Wert der anwesenden Base bestimmt. In einem geeigneten Lösungsmittel verläuft die Reaktion



quantitativ zu Gunsten der Salzbildung. Wenn Ester und Base im Überschuß angewendet werden, wird das vorhandene Wasser quantitativ verbraucht.

[10] Angew. Chem. 74, 903 (1962).

Durch analytische Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses der gewonnenen Substanzen in Verbindung mit der Messung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse wurde die Bildung von Polyniobaten mit den Anionen



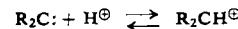
sichergestellt. Alle so dargestellten Verbindungen sind erfahrungsgemäß frei von Kristallwasser. Sofern aus kristallchemischen Gründen Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden müssen, werden organische Solventien aufgenommen.

Die Methode ist präparativ interessant, weil es so gelingt, stark hydrolyseempfindliche, aus wäßriger Lösung nicht erhaltliche Substanzen darzustellen. So konnten erstmalig Polyniobate schwacher organischer Basen sowie ein Ammoniumsalz gewonnen werden. Da die Reaktionsprodukte kristallwasserfrei sind, läßt sich aus dem Wassergehalt bei der Hydrolyse leicht ihr Konstitutionswassergehalt errechnen. Das ermöglicht Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Poly-anionen im Lösungszustand.

## Nucleophiles Verhalten des Diphenylcarbens

W. Kirmse, Marburg/Lahn

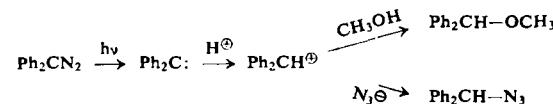
Carbene und sekundäre Carbenium-Ionen stehen formal im Verhältnis von Base und Säure:



Experimentelle Hinweise auf eine solche Beziehung gibt es bisher nur bei Carbenen mit  $\alpha$ -N-Atomen, die auf Grund ihrer Mesomeriemöglichkeiten den Isonitrilen nahestehen [11].

Wir konnten zeigen, daß Diphenylcarben – durch Photolyse von Diphenyldiazomethan erzeugt – in Alkoholen unter Aufnahme eines Protons in das Diphenylcarbenium-Ion übergeht. Zum Nachweis des nucleophilen Charakters von Diphenylcarben dienen Konkurrenzversuche mit Sauerstoff: Während Alkohole die Autoxydation von Diphenylcarben wirksam unterbinden, haben Amine und nucleophile Anionen keinen derartigen Effekt. Die Wirksamkeit der Alkohole wächst mit ihrer Acidität und muß demnach in einer Protonisierung des Diphenylcarbens bestehen. (Durch Messungen der Quantenausbeute wird eine Protonisierung von Diphenyldiazomethan im angeregten Zustand ausgeschlossen.)

Die Photolyse von Diphenyldiazomethan in Methanol/Lithiumazid-Lösung liefert Benzhydrylmethyläther und Benzhydrylazid in etwa gleichem Mengenverhältnis wie die Solvolysen von Benzhydrylchlorid. Damit ist das Diphenylcarbenium-Ion als Zwischenstufe nachgewiesen:



Diphenylcarben (aus Diazofluoren) zeigt eine erheblich schwächere nucleophile Reaktivität.

## Zur Selektivität alkalisierte Eisenkatalysatoren

H. Kölbl, W. K. H. Müller, E. Schöttle und H. Hammer, Berlin

Aus Untersuchungen über die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit von mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  imprägnierten Eisenfolien (die als Modell für alkalisierte Eisenkatalysatoren dienen) bei der Chemisorption von CO und  $\text{H}_2$ , aus Messungen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von im Hochvakuum aufgedampften Eisenfilmen, die mit Kalium bedampft wurden, und aus mikrokalorimetrischen Messungen der Chemisorptionswärme von CO an alkalisierten Eisenfällungskontakten kann geschlossen werden,

[11] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).