

## 201. H. Remy und H. Busch: Über Fluorokomplexsalze des dreiwertigen Eisens.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 7. Juni 1933.)

Berechnet man unter Zugrundelegung der von Remy und Pellens<sup>1)</sup> entwickelten Vorstellungen auf der Basis der Kosselschen Theorie die Bildungs-Energien von Verbindungen höherer Ordnung (Koordinationsverbindungen), so ergeben sich in bestimmten Fällen Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 als möglich, manchmal sogar als durch besondere Stabilität ausgezeichnet. Zu den Verbindungen, bei denen das letztere der Fall ist, gehören die Fluoroverbindungen des dreiwertigen Eisens. Auf Grund der berechneten Bildungs-Energien ist zu erwarten, daß von den Fluoro-ferriaten diejenigen des Typus  $M_2[FeF_5]$  am häufigsten auftreten. Eine Prüfung dieser Frage durch eine systematische Untersuchung der Existenz-Bereiche von Fluoro-ferriaten organisch substituierter Ammonium-Ionen war von umso größerem Interesse, als im Falle der Chloro-ferriate, für die sich das Maximum der Bildungs-Energien bei den Verbindungen nicht mit der Koordinationszahl 5, sondern mit der Koordinationszahl 4 ergibt, Verbindungen, die sich ihrer analytischen Zusammensetzung nach als Pentachloro-ferriate deuten ließen, bei einer analogen Untersuchung<sup>2)</sup> zwar in bemerkenswerter Anzahl aufgefunden wurden, jedoch an Zahl hinter den als Tetrachloro-ferriaten zu formulierenden — und zwar gleichfalls vollkommen im Einklang mit der Theorie — erheblich zurückstanden.

Tabelle 1.

Berechnete Bildungs-Energien von Eisen(III)-fluoro-Komplexen und Häufigkeit des Auftretens der diese Komplexe enthaltenden Verbindungen.

Radius des  $Fe^{+++}$ -Ions = 0.67 Å, Radius des  $F^-$ -Ions = 1.32 Å.

Verbindung bzw. Komplex-Ion .....	$FeF_3$	$[FeF_4]'$	$[FeF_5]''$	$[FeF_6]'''$	$[FeF_7]''''$	$[FeF_8]'''''$
Bildungs-Energie in Erg.	3.63	4.16	<b>4.26</b>	4.01	2.90	$1.85 \times e^2 \times 10^4$
Prozentuale Häufigkeit, aus der systematischen Untersuchung der Existenz-Bereiche erschlossen .....	—	26 (?)	<b>50</b>	24	0	0
Prozentuale Häufigkeit, statistisch aus den Literatur-Daten erschlossen	—	15	<b>63</b>	22	0	0

Wie die Tabelle 1 zeigt, hat auch im Falle der Pentafluoro-ferriate die systematische Untersuchung der Existenz-Bereiche zu einer Bestätigung der nach der Theorie zu erwartenden relativen Häufigkeiten geführt. Das Maximum der relativen Häufigkeit liegt bei denjenigen Verbindungen, für deren Komplex-Ion sich aus der Theorie das Maximum der Bildungs-

<sup>1)</sup> H. Remy u. L. Pellens, B. **61**, 862 [1928].

<sup>2)</sup> H. Remy u. H. J. Rothe, B. **58**, 1565 [1925].

Energie ergibt, d. h. bei den Verbindungen mit der Koordinationszahl 5. Entsprechend der Tatsache, daß sich auch für die Tetra- und Hexafluoro-ferriat-Ionen höhere Bildungs-Energien ergeben als für das einfache Eisen(III)-fluorid, traten neben den Pentafluoro-Verbindungen auch Tetra- und Hexafluoro-Verbindungen auf, während Verbindungen, in denen Hepta- und Okta-fluoro-ferriat-Ionen vorliegen, für deren Bildung aus  $\text{FeF}_3$  und  $\text{F}^-$ -Ionen sich aus der Theorie stark negative Werte ergeben, von uns nicht aufgefunden wurden und auch in der Literatur bisher nicht beschrieben worden sind.

Die zum Vergleich vorgenommene Auswertung der bisher vorliegenden Literatur-Daten<sup>3)</sup> lieferte im wesentlichen dasselbe Ergebnis wie die systematische Untersuchung. Berücksichtigt man außer der Lage des Maximums auch den Verlauf der die Abhängigkeit der Häufigkeit von der Koordinationszahl darstellenden Kurve im einzelnen, so schließen sich die Ergebnisse der systematischen Untersuchung insofern noch besser an die Theorie an, als die statistische Auswertung der Literatur-Daten, als es nach der systematischen Untersuchung den Anschein hat, daß die Tetrafluoro-ferriate, für die sich aus der Theorie höhere Bildungs-Energien ergeben als für die Hexafluoro-ferriate, auch hinsichtlich der Häufigkeit des Auftretens vor diesen bevorzugt werden. Jedoch möchten wir diesem Umstände kein großes Gewicht beilegen, da die Zahl der bei der systematischen Untersuchung erhaltenen Tetrafluoro-ferriate sich nicht mit voller Sicherheit festlegen ließ. In einigen Fällen war nämlich bei den als Tetrafluoro-ferriate angesprochenen Stoffen der Nachweis, daß Verbindungen und nicht Gemische vorlagen, nicht mit voller Sicherheit zu erbringen. Demgegenüber ist allerdings andererseits darauf hinzuweisen, daß die Versuche über die Verbindungen des Eisen(III)-fluorids gerade mit demjenigen Ammoniumsalz, das besonders dazu zu neigen scheint, mit jenem unter Bildung von Tetrafluoro-Komplexsalzen zusammenzutreten, nämlich dem Tetramethyl-ammoniumfluorid (vergl. Tabelle 2), bei der Auswertung der Ergebnisse der systematischen Untersuchung für die Berechnung der Häufigkeit (aus den weiter unten angegebenen Gründen) nicht berücksichtigt worden sind. Daß unter den vereinfachenden Voraussetzungen, die wir unseren Berechnungen zugrunde legen (Vernachlässigung der Polarisierung, des Einflusses des mit dem Komplex zusammentretenden Partners, der Abhängigkeit vom Lösungsmittel usw.), der Verlauf der Abhängigkeit der relativen Häufigkeit von der Koordinationszahl in allen Fällen im einzelnen genau dargestellt werde, ist von vornherein gar nicht zu erwarten. Bemerkenswerterweise hat sich allerdings in den bisher untersuchten Fällen durchweg Übereinstimmung mit der Theorie nicht nur hinsichtlich der Lage des Maximums der Häufigkeit, sondern auch hinsichtlich des ganzen Verlaufs der Häufigkeits-Kurve ergeben.

Über die ungefähren Existenz-Bereiche der einzelnen Verbindungen bei den Darstellungen aus den mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure versetzten Lösungen der Komponenten gibt Tabelle 2 eine Übersicht.

<sup>3)</sup> Von den 23 als Fluoro-ferriate formulierbaren Doppelfluoriden des dreiwertigen Eisens, die vor Beginn der vorliegenden Untersuchung in der Literatur beschrieben sind, entsprechen 3 dem Typus  $\text{M}^{\text{I}}[\text{FeF}_4]$ , 14 dem Typus  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{FeF}_6]$ , 5 dem Typus  $\text{M}_3^{\text{I}}[\text{FeF}_6]$  und 1 dem Typus  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Fe}_2\text{F}_9]$ . Die Literatur-Belege finden sich in der Dissertation von Herbert Busch, Hamburg 1930.

Tabelle 2.

Ungefähre Existenz-Bereiche der Doppelsalze des Eisen(III)-fluorids mit organisch substituierten Ammoniumfluoriden.

FeF <sub>3</sub> :AmF = . . . .	Molekulares Verhältnis der Komponenten in Lösungen			
	1:1	1:2	1:3	1:6
Am = [CH <sub>3</sub> .NH <sub>3</sub> ]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ]	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ]	[Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ]	
Am = [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ].	Am[FeF <sub>4</sub> ], H <sub>2</sub> O	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], HF bzw. [Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], 2H <sub>2</sub> O	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], HF bzw. *) [Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ], 2HF	[Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ], 2HF
Am = [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ]?	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], 2HF		
Am = [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ], H <sub>2</sub> O	Gemische von Am[FeF <sub>4</sub> ] m. AmF?, z. T. auch [Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ]?		
Am = [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>3</sub> ]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ]?	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], HF	[Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ], 2HF	
Am = [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .NH <sub>3</sub> ]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ]?	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], HF	[Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ], 2HF	
Am = [C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .NH <sub>3</sub> ]. . .	Am[FeF <sub>4</sub> ], 2H <sub>2</sub> O	[Am] <sub>2</sub> [FeF <sub>5</sub> ], HF	[Am] <sub>3</sub> [FeF <sub>6</sub> ], 2HF	

\*) Je nach der HF-Konzentration.

Bei der Auswertung der Ergebnisse für die Berechnung der relativen Häufigkeiten wurde die Annahme gemacht, daß in denjenigen Verbindungen, in denen nach der analytischen Zusammensetzung außer den Bestandteilen des Doppelsalzes auch noch Wasser- oder Fluorwasserstoff-Moleküle vorliegen, diese außerhalb der Komplexe gebunden sind. Diese Annahme wird durch experimentelle Ergebnisse gestützt, die wir im Zusammenhang mit einer gleichartigen Untersuchung von Fluorverbindungen des Aluminiums mitteilen werden, da sie dort zur Konstitutions-Bestimmung gleichfalls herangezogen werden müssen und die Besprechung unter gleichzeitiger Verwertung der auf diesem Gebiete erhaltenen Versuchs-Ergebnisse eine bessere Übersicht gestattet.

Da aus den Lösungen, die Eisen(III)-fluorid und Tetramethyl-ammoniumfluorid in den Mengen-Verhältnissen 1:2, 1:3 und 1:6 enthielten, die Verbindungen nicht in reinem Zustand erhalten werden konnten, ist bei der statistischen Auswertung der Tabelle 2 wie schon erwähnt, die ganze Reihe der Tetramethyl-ammoniumverbindungen außer Betracht gelassen worden.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der Doppelsalze wurden überschüssige Flußsäure enthaltende Eisen(III)-fluorid-Lösungen in einer Platinschale in den angegebenen Mengen-Verhältnissen mit Lösungen der organisch substituierten Ammoniumfluoride versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Die nach der Abkühlung ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einer Guttapercha-Nutsche mit Paraffin-Siebplatte abgesaugt, etwa 8—10-mal mit 96-proz. Alkohol gewaschen, darauf im Vakuum-Exsiccator unter Verwendung der in den einzelnen Fällen angegebenen Trockenmittel getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Verbindungen in paraffinierten Wäggläsern aufbewahrt. Im Exsiccator erwiesen sie sich als beliebig lange haltbar; an der Luft dagegen erlitten die meisten durch Wasseraufnahme schnelle Zersetzung. Ganz besonders hygroskopisch waren die Dimethyl-ammoniumsalze.

Zur Darstellung des Eisen(III)-fluorids für die Synthese der Doppelsalze wurde von Merckschem, kryst. Eisen(III)-chlorid p. a. ausgegangen. Dasselbe wurde durch Fällung mit Ammoniak in Eisen(III)-oxyd-Hydrat übergeführt. Durch Auflösen einer

bestimmten Menge des letzteren in 40-proz. Flußsäure wurde für jeden Versuch die Eisenfluorid-Lösung frisch hergestellt. Um genügend schnell Auflösung zu erzielen und die Hydrolyse zurückzudrängen, wurde die Flußsäure stets in erheblichem Überschuß angewandt<sup>4)</sup>.

Die Darstellung der Lösungen der organischen Ammoniumfluoride erfolgte durch Neutralisation der wäßrigen Lösungen der Amine mit 40-proz. Flußsäure in einer Guttapercha-Flasche unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch. Die Lösungen wurden in paraffinierten Glasgefäßen aufbewahrt, da sie, wenn sie in Guttapercha-Flaschen aufbewahrt wurden, nicht farblos blieben. Die Darstellung des Tetramethyl-ammoniumfluorids erfolgte in der Weise, daß durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von Tetramethyl-ammoniumchlorid mit frisch gefälltem Silberoxyd eine Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd hergestellt wurde, die dann nach Einengen auf dem Wasserbade mit 40-proz. Flußsäure neutralisiert wurde. Der Gehalt der Lösung wurde durch Wägung des von einer Probe derselben hinterlassenen Eindampfrückstandes bestimmt, dessen Zusammensetzung (Monohydrat des Tetramethyl-ammoniumfluorids) durch Bestimmung des Stickstoffgehalts kontrolliert wurde.

Die Bestimmung des Amin-Gehalts der Doppelsalze erfolgte wie in den früheren Arbeiten durch Destillation mit Kalilauge und Auffangen desamins in Schwefelsäure. Da es sich zeigte, daß die Amin-Abspaltung aus den komplexen Fluoriden wesentlich schwieriger erfolgte, als aus den Chlorosalzen, so wurde in der Weise gearbeitet, daß 2-mal mit Kalilauge destilliert wurde, und zwar das erste Mal bis zur Trockne. Beim zweiten Mal wurde frische Schwefelsäure vorgelegt, in die fast immer noch 1—2% des Gesamtgehalts der Substanz an Amin übergingen. Bei den Tetramethyl-ammoniumverbindungen wurde der Stickstoff mikrogasometrisch nach Pregl bestimmt. — Zur Abtrennung des Eisens vom Fluor wurde in der von Weinland<sup>5)</sup> beschriebenen Weise verfahren. Die Bestimmung des Eisens erfolgte anfänglich durch Wägung als Oxyd, später jodometrisch nach Auflösen des gefällten Eisen(III)-oxyd-Hydrats in Salzsäure. Die letztere Methode war wesentlich bequemer und lieferte mindestens so genaue Werte wie die gravimetrische Bestimmung. Die Bestimmung des Fluors erfolgte z. T. nach Abtrennung desselben vom Eisen durch Fällung und Wägung als Calciumfluorid, z. T. nach der Methode von Penfield-Treadwell-Koch, die bequemer ausführbar ist, und mit der wir nach Abänderung in einigen unwesentlichen Punkten sehr gute Erfolge erzielen<sup>6)</sup>.

### Eisen(III)-fluorid und Monomethyl-ammoniumfluorid.

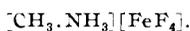
1.96 g wasser-haltiges Eisen(III)-oxyd mit einem Gehalt von 1.60 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entspr.  $\frac{1}{100}$  Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wurde in 9 g 40-proz. Flußsäure, entspr.  $\frac{18}{100}$  Mol. HF, gelöst und mit 45 ccm Wasser verdünnt. Dann wurden 2.65 g einer Monomethyl-ammoniumfluorid-Lösung zugesetzt, die in 1 g 0.384 g, also in 2.65 g 1.02 g entspr.  $\frac{2}{100}$  Mol.  $[\text{CH}_3\text{.NH}_3]\text{F}$  enthielt. In der fertigen Lösung war also das molekulare Verhältnis  $\text{FeF}_3\text{:AmF:HF} = 1\text{:}1\text{:}6$ . Beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich ein wenig gut krystallisiert ausgebildetes, nahezu gelatinöses Produkt (I) von hellgrüner Farbe ab, das nach kurzem Auswaschen mit etwa 10 ccm Wasser und Trocknen über

<sup>4)</sup> Soweit nichts anderes angegeben, war in den fertigen Lösungen das molekulare Verhältnis  $\text{FeF}_3\text{:HF} = 1\text{:}15$ . Infolge der geringen Acidität der Fluorwasserstoffsäure kann, wie sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes berechnen läßt, die Erhöhung der Fluor-ionen-Konzentration durch den Flußsäure-Zusatz in den Lösungen vernachlässigt werden.

<sup>5)</sup> R. F. Weinland, J. Lang u. H. Fikentscher, Ztschr. anorgan. Chem. **150**, 47 [1926].

<sup>6)</sup> Genauere Einzelheiten über die analytischen Methoden, insbesondere über die Fluor-Bestimmung, finden sich in der Dissertation von H. Busch.

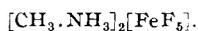
Calciumchlorid die der Formel  $[\text{CH}_3.\text{NH}_3][\text{FeF}_4]$  entsprechende Zusammensetzung aufwies. Dieselbe Verbindung wurde aus der Lösung erhalten, in der das Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF}:\text{HF} = 1:1:15$  betrug. Die aus dieser Lösung dargestellte Verbindung (II) wurde mit 96-proz. Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysiert.



Ber.	Fe 34.07,	F 46.37,	$[\text{CH}_3.\text{NH}_3]$ 19.56.
Gef. I	„ 33.36, 33.00,	„ 43.13,	„ 19.27.
Gef. II	„ 32.83,	„ 45.92, 46.04,	„ 19.31, 19.46.

Die Verbindung wurde zwar, wie die Analyse zeigt, nicht ganz rein erhalten; es kann jedoch kein Zweifel sein, daß es sich um das Tetrafluoro-ferriat handelt. Denn sie weist zum Unterschiede von den Verbindungen mit höherem Methyl-ammoniumfluorid-Gehalt grüne Farbe auf, die auch von anderen Forschern an Tetrafluoro-ferriaten beobachtet wurde, und sie unterscheidet sich von den mehr Methyl-ammoniumfluorid enthaltenden Komplexverbindungen auch durch ihre schlechte Krystallisationsfähigkeit. Von ihren Komponenten, Eisen(III)-fluorid und Methyl-ammoniumfluorid, unterscheidet sie sich zudem durch ihre geringere Löslichkeit.

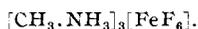
Aus Lösungen, die  $\text{FeF}_3$  und  $[\text{CH}_3.\text{NH}_3]\text{F}$  im molekularen Verhältnis 1:2 und 1:3 und auf 1 Mol  $\text{FeF}_3$  6 Mole  $\text{HF}$  enthielten, schied sich Monomethylammonium-pentafluoro-ferriat in blaßrosafarbenen, gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen aus. Das aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:2 erhaltene Produkt (I) wurde nach Auswaschen mit wenig Wasser über Calciumchlorid, das aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:3 erhaltene (II) nach Auswaschen mit 96-proz. Alkohol über Schwefelsäure getrocknet.



Ber.	Fe 25.98,	F 44.19,	$[\text{CH}_3.\text{NH}_3]$ 29.83.
Gef. I	„ 26.24, 26.21, 26.22,	„ — —	„ 29.68, 29.52.
Gef. II	„ 25.91, 26.01,	„ 43.84, 43.72,	„ 29.71.

Es kam vor, daß aus den Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis 1:2 neben dem rosafarbenen Pentafluoro-ferriat in geringer Menge grünes Tetrafluoro-ferriat auskrystallisierte, aus den Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis 1:3 neben der rosafarbenen Verbindung farbloses Hexafluoro-ferriat. Diesem Umstande ist in der Tabelle 2 dadurch Rechnung getragen, daß darin die Existenz-Bereiche der Tetrafluoro- und der Hexafluoro-Verbindungen je um  $\frac{1}{4}$  erweitert sind.

Aus den Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF}:\text{HF} = 1:6:6$  schied sich Methylammonium-hexafluoro-ferriat in kleinen weißen Nadeln ab, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Dieselbe Verbindung wurde aus einer Lösung erhalten, die auf 1 Mol  $\text{FeF}_3$  15 Mole  $\text{HF}$  enthielt. Die nach Waschen mit Wasser bzw. Alkohol und Trocknen über Calciumchlorid vorgenommene Analyse ergab folgende Werte:

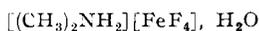


Ber.	Fe 20.99,	F 42.85,	$[\text{CH}_3.\text{NH}_3]$ 36.16.
Gef. I	„ 20.53, 21.15,	„ 42.70,	„ 36.10,
			35.57.
Gef. II	„ 21.08, 21.04, 21.10, 20.86, 20.97,	„ 43.03, 42.64, 42.79, 42.52,	„ 36.03,
			36.01.

Aus Lösungen, die  $\text{FeF}_3$  und  $[\text{CH}_3.\text{NH}_3]\text{F}$  im Verhältnis 1:4 und 2:1 enthielten, konnten reine Verbindungen nicht gewonnen werden.

## Eisen(III)-fluorid und Dimethyl-ammoniumfluorid.

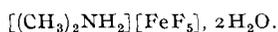
Aus einer Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 schied sich ein blaßgrünes, gelatinöses Produkt ab, dessen Zusammensetzung nach Auswaschen mit 96-proz. Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure einem Monohydrat des Dimethylammonium-tetrafluoro-ferriats entsprach.



Ber. Fe 28.50,	F 38.79,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 23.51.
Gef. „ 28.29, 28.71,	„ 38.93, 38.54,	„ 23.84, 23.58.

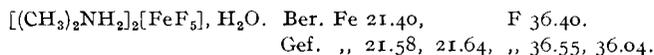
Unter Berücksichtigung der charakteristischen grünen Farbe darf das Produkt als definierte Verbindung angesprochen werden, obgleich bei zweimal wiederholter Darstellung es nicht wieder völlig rein erhalten wurde. Es dürfte dies durch die im Vergleich zu der Monomethyl-Verbindung größere Löslichkeit und die starke Hygroskopizität des Dimethylammonium-pentafluoro-ferriats bedingt sein, die die Trennung von den Komponenten durch Auswaschen erschwert.

Aus Lösungen mit dem Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF} = 1:2$  krystallisierte das Dimethylammonium-pentafluoro-ferriat, und zwar in 2 Fällen als Dihydrat, in einem weiteren Falle jedoch als Hydrofluoridat<sup>7)</sup>. Das Dihydrat krystallisierte in weißen Krusten; das Hydrofluoridat bildete kleine, weiße Blättchen. Beide Verbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich und stark hygroskopisch.

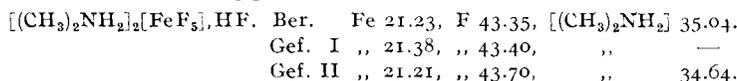


Ber. Fe 20.01,	F 34.05,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 33.04.
Gef. I „ 20.41, 20.33,	„ 34.08, 35.01, 34.55,	„ 33.58, 33.46, (II) 33.63.

Die Analyse erfolgte nach kurzem Auswaschen mit Alkohol und Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum. Die Resultate machen den Eindruck, daß die Substanz bei dem Auswaschen mit Alkohol etwas Wasser verloren hat. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde der zur Analyse noch nicht verbrauchte Anteil des Präparats II intensiv mit 96-proz. Alkohol ausgewaschen. Die nunmehr vorgenommene Analyse stimmte auf die Formel des Monohydrats.



Das Hydrofluoridat erwies sich in seiner Zusammensetzung als von der Art des Auswaschens unabhängig.



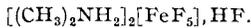
Präparat I war mit 5 ccm 50-proz. Alkohol, Präparat II 10-mal mit je 5 ccm 96-proz. Alkohol ausgewaschen worden. Die Analysen erfolgten nach Stehen über Schwefelsäure im Vakuum.

Aus Lösungen mit dem Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF}:\text{HF} = 1:3:15$  krystallisierte das Monohydrofluoridat des Dimethylammonium-pentafluoro-ferriats in weißen Blättchen; aus einer Lösung mit dem Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF}:\text{HF} = 1:3:6$ , die etwas stärker mit Wasser verdünnt war, krystallisierte das Dihydrofluoridat des Dimethylammonium-hexafluoro-ferriats in weißen Nadeln. Beide Verbindungen erwiesen sich

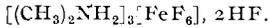
<sup>7)</sup> Da der Fluorwasserstoff in dieser und anderen, weiter unten beschriebenen Verbindungen eine ganz analoge Rolle spielt wie das Krystallwasser, bezeichnen wir diese fluorwasserstoffhaltigen Verbindungen als Hydrofluoridate, analog wie man die wasserhaltigen Verbindungen Hydrate nennt.

als sehr hygroskopisch. Sie wurden mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die letztgenannte Verbindung krystallisierte gleichfalls aus einer Lösung mit dem Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF}:\text{HF} = 1:6:15$ .



Ber.	Fe 21.23,	F 43.35,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 35.04.
Gef. I	„ 21.09, 21.31, 21.03,	„ 43.52, 42.35, 43.86,	„ 35.26, 35.29.
Gef. II	„ 21.02, 20.97,	„ 43.57, 43.15,	„ 34.99, 34.92.

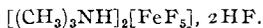


Ber.	Fe 16.02,	„ 43.59,	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]$ 39.64.
Gef. I	„ 15.97, 16.01,	„ 43.44, 43.47,	„ 39.30, 39.42.
Gef. II	„ 16.10, 15.91, 16.32,	„ 43.17, 44.38,	„ 39.39.

### Eisen(III)-fluorid und Trimethyl-ammoniumfluorid.

Aus einer Lösung mit dem Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF} = 1:1$  entstand ein gelatinöses Produkt von hellgrüner Farbe, das im Schwefelsäure-Exsiccator zu einer grünen, glasigen Masse eintrocknete. Da eine Abtrennung von der Lösung nicht möglich war, wurde keine Analyse ausgeführt.

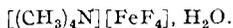
Aus Lösungen mit den Verhältnissen  $\text{FeF}_3:\text{AmF} = 1:2, 1:3$  und  $1:6$  krystallisierte stets dieselbe Verbindung, nämlich das Dihydrofluoridat des Trimethylammonium-pentafluoro-ferriats, in feinen, durchsichtigen, farblosen Nadelchen, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Die Analyse erfolgte nach Auswaschen mit 96-proz. Alkohol und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure.



Ber.	Fe 17.93,	F 42.76,	$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ 38.64.
Gef. I	„ 17.84, 18.03,	„ 43.10, 42.68,	„ 38.92, 38.95.
Gef. II	„ 18.19, 18.12,	„ 42.67, 43.27,	„ 38.96, 38.73.
Gef. III	„ 17.91, 17.90,	„ 42.75, 42.83,	„ 38.94, 39.12.

### Eisen(III)-fluorid und Tetramethyl-ammoniumfluorid.

Die aus den vermischten Lösungen dieser Salze sich abscheidenden Produkte besaßen alle mehr oder weniger gelatinösen Charakter. Es war daher nicht möglich, die darin enthaltenen Verbindungen rein zu erhalten. Die Analysen-Daten ließen jedoch erkennen, daß es sich in allen Fällen um mehr oder weniger stark verunreinigtes Tetramethylammonium-tetrafluoro-ferriat handelte. Auch der Gel-Charakter und die grüne Farbe deuteten darauf hin. Das aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis  $\text{FeF}_3:\text{AmF} = 1:1$  erhaltenen Produkt kam nach dem Waschen mit Alkohol in seiner Zusammensetzung derjenigen eines Monohydrats des Tetramethylammonium-tetrafluoro-ferriats nahe, enthielt aber auch noch etwas Tetramethylammoniumfluorid und Fluorwasserstoff beigemischt.



Ber.	Fe 24.93,	F 33.93,	N 6.26.
Gef.	„ 22.77, 23.02,	„ 33.84, 34.57,	„ 6.46, 7.10, 6.82.

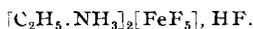
Auch in den Produkten, die aus den Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen  $1:2, 1:3$  und  $1:6$  erhalten wurden, lag das Atom-Verhältnis  $\text{Fe}:\text{F}$  stets nahe bei  $1:4$ . Neben der gelatinösen, grünen Masse traten manchmal in geringer Menge auch rosafarbene Krusten auf, vor allem aus der

Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6. Nach der Analyse (Fe:F = 1:4.8) handelte es sich bei den letzteren wahrscheinlich um Pentafluoroferriat, das aber noch durch die Tetrafluoro-Verbindung verunreinigt war. Im ganzen läßt sich also sagen, daß aus den vermischten Lösungen von Eisen(III)-fluorid und Tetramethyl-ammoniumfluorid wahrscheinlich hauptsächlich die Tetrafluoro-Verbindung, daneben zum Teil, vor allem aus den Lösungen mit von vornherein hohem Gehalt an Tetramethyl-ammoniumfluorid, auch die Pentafluoro-Verbindung sich abscheidet.

#### Eisen(III)-fluorid und Äthyl-ammoniumfluorid.

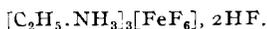
Aus einer Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 wurde beim Eindampfen nur eine gelatinöse Masse erhalten, auf deren Analyse verzichtet wurde. Aus den Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1:2 und 1:3 schied sich das Monohydrofluoridat des Äthylammonium-pentafluoroferriats in rosafarbenen Krystallen ab.

Die Analyse erfolgte nach Waschen mit 96-proz. Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure.



Ber.	Fe 21.23,	F 43.35,	$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_3]$ 35.04.
Gef. I	„ 21.45, 21.45,	„ 43.63, 43.20,	„ 35.25, 35.19.
Gef. II	„ 21.16, 21.19,	„ 43.33, 43.11,	„ 35.20, 35.82.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6 krystallisierte das Dihydrofluoridat des Äthylammonium-hexafluoroferriats in verhältnismäßig großen, rosafarbenen, flachen Blättchen. Die Verbindung war in Wasser sehr leicht löslich und stark hygroskopisch. Sie wurde mit 96-proz. Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

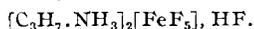


Ber.	Fe 16.02, F 43.59,	$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_3]$ 39.64.
Gef.	„ 15.79, „ 43.31, 43.70,	„ 39.92, 39.88.

#### Eisen(III)-fluorid und Propyl-ammoniumfluorid.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 war infolge Gel-Charakters des entstehenden Produktes eine reine Verbindung nicht zu erhalten. Aus den Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1:2 und 1:3 krystallisierte das Monohydrofluoridat des Propylammonium-pentafluoroferriats in weißen, seidig glänzenden Blättchen.

Die Analysen wurden nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ausgeführt.



Ber.	Fe 19.19,	F 39.17,	$[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]$ 41.29.
Gef. I	„ 19.64, 19.65,	„ 39.53, 37.92,	„ 41.53, 41.59.
Gef. II	„ 19.57, 19.64,	„ 38.80, 38.59,	„ 41.66, 41.64.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6 krystallisierte das Dihydrofluoridat des Propylammonium-hexafluoroferriats in weißen, stark glänzenden Blättchen.



Ber.	„ 14.31,	F 38.96,	$[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NH}_3]$ 46.21.
Gef.	„ 14.51, 14.12,	„ 39.17, 38.87,	„ 46.31, 46.24.

## Eisen(III)-fluorid und Butyl-ammoniumfluorid.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:1 wurden rosa-farbene Krystalle erhalten, bei denen es sich, wie die Analyse ergab, um das Dihydrat des Butylammonium-fluoro-tetraferriats handelte.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{FeF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Fe 23.08, F 31.41, N<sup>6</sup>) 5.79.  
Gef. „ 22.89, 22.86, „ 31.93, „ 5.39, 5.88.

Aus den Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1:2 und 1:3 krystallisierte das Monohydrofluoridat des Butylammonium-pentafluoro-ferriats in weißen, schön glänzenden, kleinen Blättchen.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_2[\text{FeF}_5]\text{HF}$ .  
Ber. Fe 17.50, F 35.73,  $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]$  46.45.  
Gef. I „ 17.70, 17.67, „ 36.19, 35.80, „ 46.26, 46.99, 46.69.  
„ II „ 17.73, 17.81, „ 35.96, 36.02, „ 46.60, 46.55.

Aus der Lösung mit dem Komponenten-Verhältnis 1:6 krystallisierte das Dihydrofluoridat des Butylammonium-hexafluoro-ferriats in sehr kleinen, weißen Blättchen von starkem Glanz.

$[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]_3[\text{FeF}_6] \cdot 2\text{HF}$ .  
Ber. Fe 12.92, F 35.17,  $[\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}_3]$  51.44.  
Gef. „ 12.81, 12.88, „ 35.22, 34.96, „ 51.24, 51.52.

## 202. Costin D. Nenitzescu und Jon Chicos: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, V. Mitteil.: Über die bei der Kondensation von Cyclohexan und Acetylchlorid entstehenden Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität, Bukarest.]

(Eingegangen am 7. Juni 1933.)

Die Umsetzung zwischen Cyclohexan und Acetylchlorid<sup>1)</sup> in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zu einem gesättigten und einem ungesättigten Keton, welche als 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan<sup>2)</sup> und als 1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten<sup>3)</sup> erkannt wurden. Die Struktur dieser Körper wurde durch Synthesen gestützt<sup>4)</sup>.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung von N. D. Zelinsky und E. M. Tarassowa<sup>5)</sup> wird nun die Konstitution des ungesättigten Ketons im hier angegebenen Sinne angezweifelt und für dieses auf Grund theoretischer Überlegungen und des Vergleichs seines Hydrierungsprodukts mit bekannten Verbindungen, die Struktur des 1-Acetyl-cyclohexens vorgeschlagen. Das gesättigte Keton soll ferner nicht reines Methyl-acetyl-cyclopentan sein, sondern auch Methyl-cyclohexyl-keton enthalten.

<sup>6)</sup> Die Stickstoff-Bestimmung erfolgte in diesem Falle mikro-gasometrisch nach der Methode von Pregl. <sup>1)</sup> Literatur-Zusammenstellung: B. **65**, 808 [1932].

<sup>2)</sup> C. Nenitzescu u. C. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

<sup>3)</sup> F. Unger, B. **65**, 467 [1932].

<sup>4)</sup> C. Nenitzescu u. C. Ionescu, l. c.; Unger, l. c.; C. Nenitzescu u. J. Cantuniari, B. **65**, 1449 [1932].

<sup>5)</sup> B. **65**, 1249 [1932]. Zu den Prioritäts-Ansprüchen dieser Autoren möchte ich bemerken, daß ich die Arbeiten von N. D. Zelinsky aus dem Jahre 1898 in der I. Mitteil. mit Ionescu (l. c.) ausführlich besprochen und auch in der III. Mitteil. mit Cantuniari (B. **65**, 807 [1932]) erwähnt habe. Die Reklamation von Zelinsky ist also, soweit sie mich betrifft, gegenstandslos. C. Nenitzescu.