

Oskar Glemser, Herbert W. Roesky, Karl-Heinz Hellberg und
Heinz-Ulrich Werther

Darstellung und Eigenschaften von Osmiumheptafluorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 28. Januar 1966)

Das blaßgelbe OsF_7 entsteht beim Erhitzen von Osmiummetallpulver mit elementarem Fluor von 350–400 at Druck auf 500–600°. Es ist äußerst hygroskopisch und beginnt oberhalb von -100° Fluor abzuspalten. Der Zerfall gemäß $\text{OsF}_7 \rightarrow \text{OsF}_6 + \frac{1}{2} \text{F}_2$ erfolgt quantitativ bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur. Zur Charakterisierung des Fluorids wurde das Massenspektrum aufgenommen sowie die magnetische Suszeptibilität, die Elektronenspinresonanz (ESR) und das IR-Spektrum von festem OsF_7 bei -180° gemessen. Einige Ergebnisse der ESR-Messungen lassen die Existenz von OsF_8 als möglich erscheinen. Nach den beobachteten Banden im IR-Spektrum liegt beim OsF_7 wahrscheinlich die Symmetriegruppe D_{5h} , die Molekülform einer pentagonalen Bipyramide, vor.

Im Jahre 1913 stellten *Ruff* und *Tschirch*¹⁾ durch Umsetzung von Osmiummetallpulver mit elementarem Fluor bei 250° und Normaldruck ein gelbes, flüssiges Fluorid dar, das sie für OsF_8 hielten. Vor einigen Jahren konnten aber *Weinstock* und *Malm*²⁾ eindeutig nachweisen, daß dieses flüchtige Fluorid nicht als OsF_8 , sondern als Hexafluorid OsF_6 zu formulieren ist. Wir fanden nun, daß OsF_6 nicht das höchste binäre Fluorid des Osmiums ist, wenn die obengenannten Reaktionsbedingungen geändert werden.

Wir erhitzen Osmiummetallpulver mit elementarem Fluor von 350 at Druck in einem Nickelautoklaven einige Stunden auf 500° und kondensierten hierauf das entstandene Reaktionsgemisch in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle. Nach Abpumpen des überschüssigen Fluors blieb ein blaßgelbes, flüchtiges Produkt zurück, das nach Analyse und Molmassebestimmungen ein höheres Fluorid als OsF_6 sein mußte. Es erwies sich als ein Heptafluorid OsF_7 , wie im folgenden dargelegt wird.

OsF_7 ist äußerst hygroskopisch und zersetzlich. Bereits oberhalb von -100° macht sich eine Abspaltung von Fluor bemerkbar. Der Zerfall gemäß



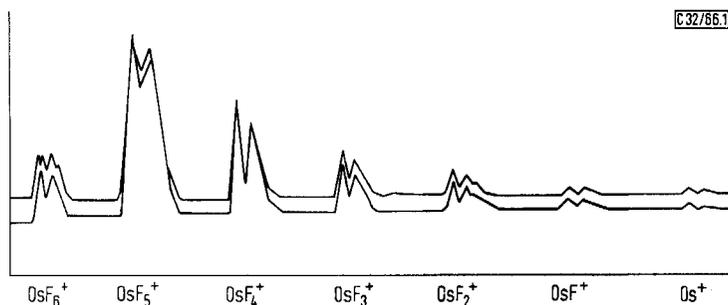
1) O. Ruff und F. W. Tschirch, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 929 (1913). Nach Abtrennen des gelben, flüchtigen Fluorids vom Reaktionsprodukt blieb eine hellgrüne Kristallmasse zurück, die die Autoren für mit Oxyfluoriden verunreinigtes OsF_6 hielten. Vermutlich enthielt die Kristallmasse das von N. Bartlett, N. K. Iha und J. Trotter (Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 277) neuerdings entdeckte smaragdgrüne OsOF_5 .

2) B. Weinstock und J. G. Malm, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4466 (1958).

erfolgt — wie die chemische Analyse bestätigt — quantitativ während eines Tages bei Raumtemperatur; das abgespaltene Fluor wurde durch Molmassebestimmung, das zurückbleibende OsF_6 durch das IR-Spektrum gekennzeichnet³⁾. Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurden das *Massenspektrum*, *Messungen der magnetischen Suszeptibilität* und der *Elektronenspinresonanz*, sowie das *IR-Spektrum* bei -180° herangezogen.

Im *Bendix-Laufzeit-Massenspektrometer* wurden Doppelpeaks für OsF_6^+ , OsF_5^+ , OsF_4^+ , OsF_3^+ , OsF_2^+ , OsF^+ und Os^+ gefunden (Abbild. 1). OsF_5^+ ist das stabilste Teilchen, OsF_7^+ -Teilchen sind nicht festzustellen; sie sind offenbar instabil. Man versteht das Nichtauftreten von OsF_7^+ , wenn man von OsF_5^+ über OsF_6^+ nach OsF_7^+ extrapoliert: dessen peak würde unterhalb der Grundlinie liegen. Ein OsF_7^+ -Ion — falls das Osmiumheptafluorid unzersetzt in die Ionisationskammer gelange — ist demnach ebenso instabil wie vergleichsweise SF_6^+ , CF_4^+ - und N_2F_4^+ -Ionen⁴⁾.

Das Massenspektrum erwies aber die Reinheit der eingesetzten Verbindung, OsF_7 war frei von Fremdstoffen wie z. B. OsO_4 oder OsOF_5 .



Abbild. 1. Massenspektrum von OsF_7 im Bendix-Laufzeit-Massenspektrometer

Die *magnetische Suszeptibilität* (Gouy-Methode) wurde bei 90 und 195°K gemessen; bei Raumtemperatur waren die Meßergebnisse, durch die Zersetzung bedingt, nicht mehr auswertbar. In Tab. 1 sind die Daten zusammengestellt und mit denen von OsF_6 nach *Hargreaves* und *Peacock*⁵⁾ verglichen. Aus Tab. 1 geht hervor, daß unsere Meßwerte niedriger liegen als die entsprechenden beim OsF_6 . Größe und Temperaturabhängigkeit unserer Werte entsprechen den von *Hargreaves* und *Peacock* für $\text{Me}^{\text{I}}\text{MoF}_6$ -Verbindungen mitgeteilten⁶⁾. Mo^{V} ist isoelektronisch mit Os^{VII} .

Tab. 1. Molsuszeptibilitätswerte und Werte des magnetischen Moments μ_{eff} verglichen mit OsF_6 ⁵⁾

Meßtemp. °K	OsF_7		OsF_6	
	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	μ_{eff} (BM)	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	μ_{eff} (BM)
90	1620; 1625	1.08; 1.08	2146	1.25
195	730; 855	1.07; 1.19	1210	1.36

³⁾ OsF_6 spaltet unter diesen Bedingungen kein Fluor ab.

⁴⁾ J. R. Majer, Mass Spectrometry of Fluorine Compounds (Advances in Fluorine Chemistry 2, 55, Butterworth, London 1961).

⁵⁾ B. G. Hargreaves und R. D. Peacock, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 85.

⁶⁾ B. G. Hargreaves und R. D. Peacock, J. chem. Soc. [London] 1958, 3776.

Messungen der Elektronenspinresonanz brachten verschiedene Ergebnisse. Bei den meisten Proben trat bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ein starkes, paramagnetisches Resonanzsignal im Bereich zwischen 3.7 und 4.0 kGauss auf, dessen Intensität mit der Zeit etwas zunahm. Aus der Intensität des Signals konnten 10^{19} Spins berechnet werden, die, auf die Einwaage bezogen, ein ungepaartes Elektron pro Molekül ergaben. Bei einigen Proben wurde anfangs kein Paramagnetismus gefunden. Bei einer Verstärkung um den Faktor 200 wurden lediglich schwache Signale von 15 mm Höhe zwischen 3.1 und 3.5 kGauss beobachtet, während die anderen Proben bereits bei einer Verstärkung um 12.5 Signalhöhen von 200–250 mm zeigten. Erwärmt man aber die Proben auf Raumtemperatur und kühlt anschließend auf 20.4°K ab, dann trat das starke Signal zwischen 3.7 und 4.0 kGauss auf.

Wenn nun bei einer Substanz kein paramagnetisches Signal auftritt, so spricht dies im allgemeinen für das Vorliegen eines diamagnetischen Stoffes. In unserem Falle könnte dies nur das diamagnetische Osmiumoctafluorid OsF_8 sein, das sich schon bei sehr tiefen Temperaturen in OsF_7 zersetzen dürfte. Es ist aber nicht auszuschließen, daß aufgrund ungünstiger Relaxationsverhältnisse eine Resonanz nicht nachgewiesen werden kann. Die Existenz von OsF_8 ist daher nicht hinreichend gesichert.

Wegen der Zersetzlichkeit des OsF_7 wurde das *IR-Spektrum* der festen Verbindung bei -180° in einer selbstentwickelten Tieftemperaturküvette und zum Vergleich das *IR-Spektrum* von festem OsF_6 unter den gleichen Bedingungen, beide im Bereich von 4000 bis 280/cm, aufgenommen.

Tab. 2. Gegenüberstellung der Absorptionsbanden (in cm^{-1}) von $\text{OsF}_{7(\text{f})}$ und $\text{OsF}_{6(\text{f})}$ im Bereich der Grundschnwingungen. (Zu einer Zuordnung der Banden des OsF_6 vgl. l. c.⁷⁾.)

OsF_7	OsF_6
715 (st)	700 (sst, br)
550 (m)	628 (s)
483 (st)	555 (s)?
366 (st)	514 (m)
336 (s)?	384 (ss)
282 (st)	328 (ss)
	303 (s)

Das *IR-Spektrum* von OsF_7 unterscheidet sich stark von dem des OsF_6 , jenes zeigt vier, dieses nur zwei sehr starke Banden, vgl. Tab. 2. Während sich die Normalschwingungen des festen OsF_6 unter der Annahme eines Molekülmodells der Symmetriegruppe O_h auf die Symmetrierassen

$$A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$$

verteilen, wobei nur die zu F_{1u} gehörenden zwei Normalschwingungen *IR-aktiv* sind, klassifizieren sich die Schwingungen des $\text{OsF}_{7(\text{fest})}$ bei Annahme eines Molekülmodells der Symmetrie D_{3h} (pentagonale Bipyramide) nach

$$2A'_1 + 2A''_2 + 3E'_1 + E''_2 + 2E'_2 + E''_2.$$

⁷⁾ Vgl. K. H. Hellberg, A. Müller und O. Glemser, *Z. Naturforsch.* **21b**, 118 (1966).

Für das Osmiumheptafluorid sind damit fünf IR-aktive Grundschnwingungen zu erwarten. Ein Vergleich der Spektren von $\text{OsF}_6(\text{fest})$ und $\text{OsF}_7(\text{fest})$ zeigt, daß in der Tat beim OsF_7 mehr Banden beobachtet werden, die wegen ihrer starken Intensität Grundschnwingungen zuzuordnen sind. Das IR-Spektrum des festen Osmiumhexafluorids enthält, wie erwartet, nur zwei starke Banden, die den infrarotaktiven Grundschnwingungen (und zwar nahezu an der gleichen Stelle wie im Gasspektrum) entsprechen⁸⁾. Weiterhin treten durch Symmetrierniedrigung, d. h. Verzerrung des OsF_6 -Oktaeders, für O_h -Symmetrie verbotene Grundschnwingungen auf⁷⁾.

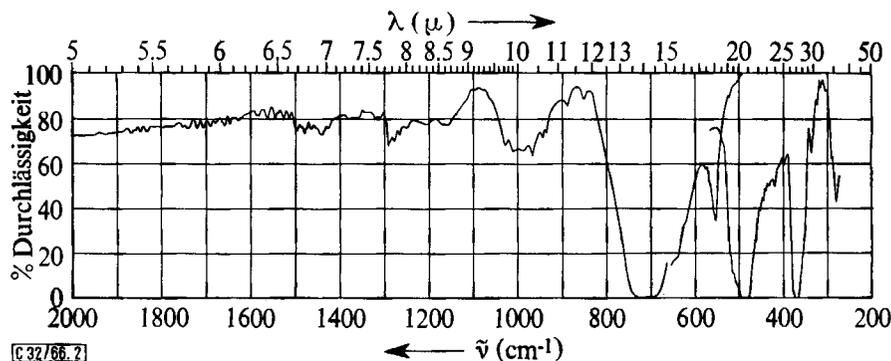
Dagegen sind im untersuchten Frequenzbereich beim $\text{OsF}_7(\text{fest})$ vier starke Banden zu finden, die wahrscheinlich Grundschnwingungen entsprechen, und zwar (vgl. Tab. 2) bei 715/cm (OsF -Valenzschnwingung), bei 483 (?), 366 und 282/cm (Deformationschnwingungen).

Außer OsF_7 sind noch die beiden Heptafluoride ReF_7 und JF_7 bekannt, bei denen für das Molekül ebenfalls die Symmetriegruppe D_{5h} (pentagonale Bipyramide) angenommen wird. Beim ReF_7 konnten von den fünf geforderten IR-aktiven Grundschnwingungen drei⁹⁾ beim JF_7 vier¹⁰⁾ beobachtet werden (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Grundschnwingungen (im IR) von $\text{JF}_7(\text{g})$ und $\text{ReF}_7(\text{g})$ in cm^{-1}

Symmetrierasse	JF_7	ReF_7
A''_2	368 (st)	299 (st)
E'_1	426 (st)	353 (st)
E'_1	547 (m)	703 (sst)
A''_2	670 (sst)	

Eine eindeutige Zuordnung der Grundschnwingungen nach den Symmetrierassen von D_{5h} soll nicht getroffen werden, da die IR-Messungen nicht im gesamten Frequenzbereich durchgeführt werden konnten, in dem Grundschnwingungen zu erwarten sind (vgl. die Schwierigkeit der Zuordnung beim ReF_7 ⁷⁾).



Abbild. 2. IR-Spektrum von $\text{OsF}_7(\text{fest})$ bei -180°

Der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für apparative und finanzielle Hilfe.

⁸⁾ B. Weinstock, H. H. Claassen und J. G. Malm, *J. chem. Physics* **32**, 181 (1960).

⁹⁾ H. H. Claassen und H. Selig, *J. chem. Physics* **43**, 103 (1965).

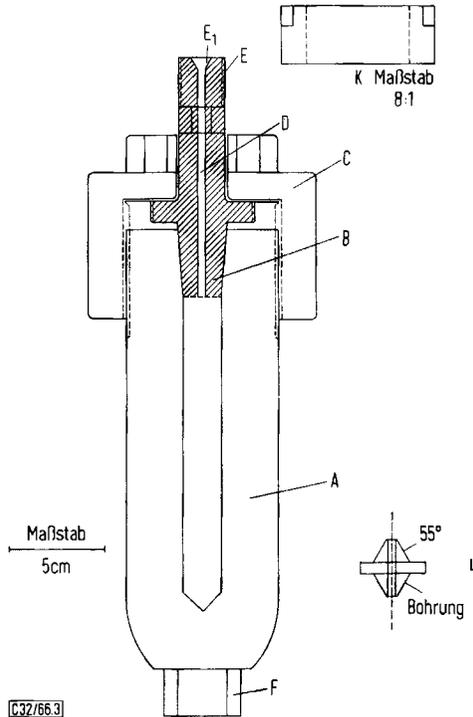
¹⁰⁾ R. C. Lord, M. A. Lynch jr., W. C. Schumb und E. J. Slowinski jr., *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 522 (1950).

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

I. Apparaturen

a) *Nickelautoklav* (Abbild. 3): Nickel oder Monel-Metall erwiesen sich als besonders geeignete Baumaterialien. In einigen Fällen wurden auch Autoklaven aus Stahl verwendet, die jedoch innen mit einem ausreichend starken Nickelmantel verkleidet wurden (Wandstärke Nickel : Stahl = 1 : 2).

Der Autoklav besteht aus einem zylindrischen Reaktionsgefäß A aus Reinnickel (230 mm lang; äußerer Durchmesser 80 mm; innere Bohrung 20 mm Durchmesser). Besondere Schwierigkeiten bereitet der Verschluß B und seine Abdichtung gegen A. Wegen der angewandten hohen Reaktionstemperaturen und der Aggressivität des Fluors konnten die sonst verwendeten Dichtungen aus weichem, elastischem Werkstoff (z. B. Blei) nicht benutzt werden. Wir wählten daher eine Konusdichtung B aus Nickel mit einer Druckmutter C aus Stahl. B hat einen Einfüllkanal D (4 mm Durchmesser) und bei E ein Halbzolllinksgewinde. Da durch die Konusdichtung von B zu A Metall gegen Metall gepreßt wird, sind die konischen Flächen von A und B sorgfältig geschliffen und poliert. C wird auf ein außen am Zylinder A angebrachtes Gewinde gedreht und verhindert auf diese Weise eine Lockerung der Konusdichtung. Am Fuß von A befindet sich ein Sechskant F, mit dessen Hilfe der Autoklav in



Abbild. 3. Nickel-Autoklav

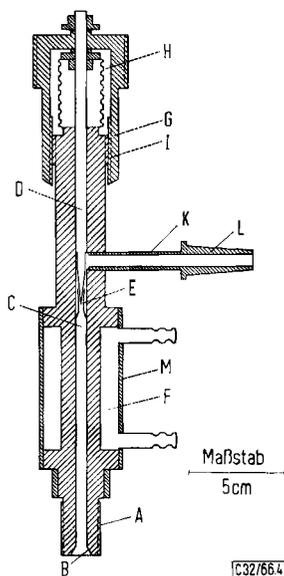
¹¹⁾ Alle hier beschriebenen Apparaturen aus Metall beruhen auf institutseigener Entwicklung. Dem Leiter der Institutswerkstatt, Meister *Erich Schmidt*, sind wir für seine ideenreiche Mitarbeit, den Angestellten der Werkstatt für die vorzügliche Herstellung der Apparaturen zu großem Dank verpflichtet.

einen Schraubstock eingespannt werden kann. Dadurch wird das Arbeiten sehr erleichtert. Es wurden auch Autoklaven verwendet, bei denen die Konusdichtung statt einer Überwurfmutter eine Flanschverbindung aufweist.

Um am Autoklaven den Konus B nach der Reaktion entfernen zu können, benutzt man eine Abhebemutter K (Höhe 30 mm; Breite 80 mm), die auf das außen am Konus angebrachte Gewinde geschraubt wird und dadurch diesen aus dem Reaktionsgefäß A heraushebt.

b) Ventil (Länge 300 mm; Durchmesser bei E 26 mm; Bohrung bei E 4 mm; siehe Abbild. 4): Am Fuße des Ventils ist ein Halbzollrechtsgewinde A angebracht, entsprechend am Kopf E des Autoklaven ein Halbzolllinksgewinde. Beide Teile werden durch eine Mutter mit Rechts-Linksgewinde verschraubt. Die Dichtung erfolgt durch das Zwischenstück L (Abbild. 3) aus Remanit (Länge 10 mm; Breite 22 mm; Bohrung 3 mm).

Zu diesem Zweck ist die untere Fläche B des Ventils (Abbild. 4) ebenso wie die obere des Autoklavenverschlusses E₁ (Abbild. 3) in einem Winkel von 60° zum Einfüllkanal abgeschragt. Zwischen beiden Teilen befindet sich dann das Zwischenstück L (Abbild. 3), dessen Abschragung mit 55° etwas kleiner ist, um beim Abdichten das Auftreten von Spannungen zu vermeiden.



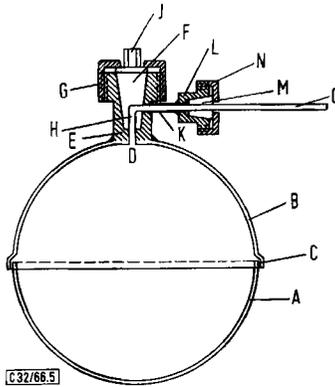
Abbild. 4. Ventil

Das Ventil wird durch den Ventilkörper C und die Ventilnadel D (Durchmesser 4 mm) bei E gedichtet. C ist aus Nickel, die Nadel D aus V₂A-Stahl hergestellt. Diese Kombination verhindert ein Dichtfressen der Ventilnadel im Ventilkörper. Zum Schutz gegen die hohen Temperaturen im Autoklaven ist eine Wasserkühlung F vorhanden, das Gehäuse M der Kühlung ist aus Messing.

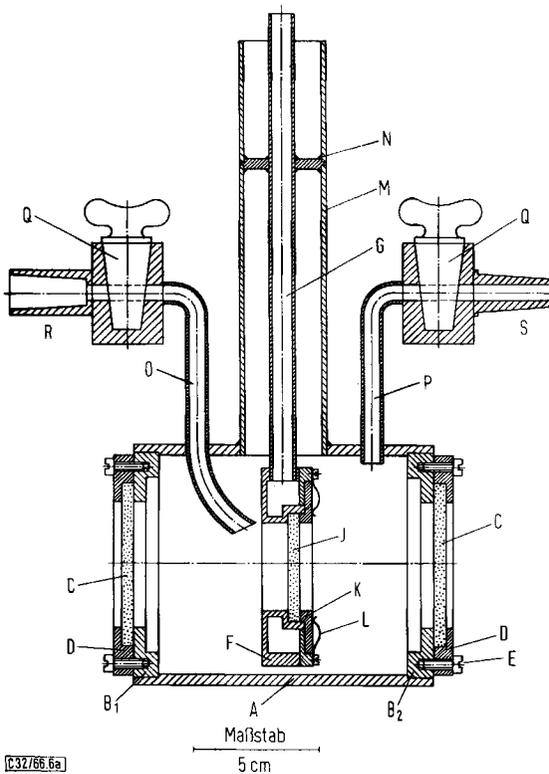
Das Öffnen und Schließen des Ventils geschieht durch Heben oder Senken der Nadel mittels der Messingmutter G, die am Balg H mit Hartlot befestigt ist. Bei I ist ein Gewinde vorhanden, auf dem die Mutter G bewegt werden kann. Bei Öffnung des Ventils entweichen die Reaktionsprodukte durch das Nickelrohr K, das am Ende mit einem Normschliff L aus Nickel versehen ist.

c) *Nickelfalle*: Zur Kondensation der aus der Bombe kommenden Gase wurden Nickel- und Kühlfallen benützt¹²⁾.

d) *Kolben zur Bestimmung der Molmasse* (Beispiel: Volumen 378 ccm, Leergewicht 93.6 g, vgl. Abbild. 5): Die beiden Halbkugeln A und B sind aus 1 mm starkem Nickelblech



Abbild. 5. Kolben zur Bestimmung der Molmasse



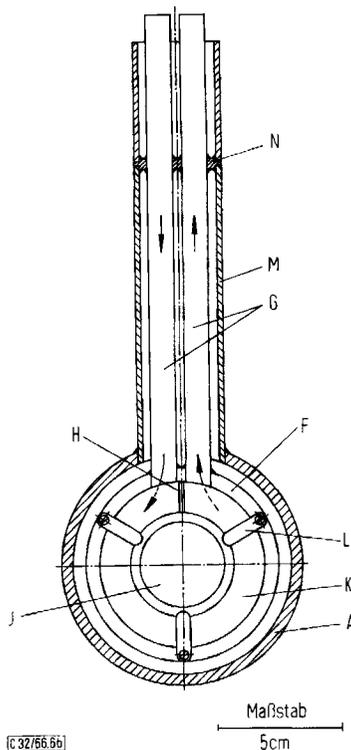
Abbild. 6a. Tiefemperatur-IR-Küvette

¹²⁾ Vgl. E. Schumacher und M. Schaefer, *Helv. chim. Acta* **47**, 144 (1964).

kalt gedrückt und an der Stelle C hart verlötet. Bei D befindet sich eine Bohrung von 10 mm Durchmesser, in die der Verschlußhahn mit Hülse E eingeführt und ebenfalls hart verlötet ist. E ist aus massivem Nickel gedreht, das Küken F aus Teflon wird durch die Überwurfmutter G aus Messing in den Konus von E gedrückt. Bei H ist der Schnitt der Bohrung im Küken zu sehen. Durch den Sechskant J kann der Teflonhahn gedreht werden. Das Nickelrohr K verbindet den Kolben mit der konischen Nickelhülse L. Durch die Überwurfmutter N aus Messing kann M vakuumdicht in L gepreßt werden. Während der Wägung werden die Teile M, N und O entfernt.

e) *Tiefemperatur-IR-Küvette* (vgl. Abbild. 6a und 6b)¹³⁾: An den Küvettenzylinder A, der aus Messing gedreht ist, sind zwei Messingringe B₁, B₂ angelötet. Die CsBr-Platten C sind mit hartem Kel-F-Fett aufge kittet, als zusätzliche Halterung für die Fenster dient der Messingring D. Dieser ist mit sechs Schrauben E am Küvettenzylinder zu befestigen.

Der Kühleinsatz besteht aus einem hohlen Kupferferring F, dem durch zwei Nickelrohre G die Kühlflüssigkeit zugeführt werden kann. Durch die Trennwand H (Abbild. 6b) ist das Strömen der Kühlflüssigkeit nur in einer Richtung möglich. Durch das Zirkulieren der Kühlflüssigkeit wird ein gleichmäßiges Durchkühlen der CsBr-Platte erreicht. Der Kupferferring F nimmt die zu kühlende CsBr-Platte J auf, die durch den zweiten Ring K mittels der Druckfedern L gehalten wird. Die Kombination des Kühlaggregates aus Kupfer und Nickel bewirkt eine gute Durchkühlung der mittleren Platte J ohne größere Verluste durch Wärmeleitung.



Abbild. 6b. Kühleinsatz für die Tiefemperatur-IR-Küvette

¹³⁾ Die Abbildungen 6a und 6b sind maßstabgerecht gezeichnet.

Vakuumdicht eingelötet sind die Nickel-Zu- bzw. -Ableitungsrohre O und P, die durch die Teflonküken Q, die in Kupferhüllen stecken, verschlossen werden. R und S sind aus Kupfer gefertigte Normschliffe. Durch den Kern ist das Nickelrohr hindurchgezogen.

Das Nickelrohr M kann zusätzlich geheizt werden, so daß eine Unterkühlung des Küvettenkörpers und ein damit verbundenes Beschlagen der äußeren CsBr-Fenster vermieden wird. Die Nickelplatte N dient der Abdichtung des Gehäuses und ist vakuumdicht mit den Nickelrohren G und dem Küvettengehäuse hart verlötet.

II. Darstellung von Osmiumheptafluorid

Das für die Versuche verwendete Fluor entstand durch Elektrolyse einer Kaliumfluorid/Fluorwasserstoffschmelze. Es wurde einer fraktionierten Kondensation und anschließend einer fraktionierten Destillation in Teflonfallen unterworfen. Verunreinigungen von SiF_4 , HF, F_2O und O_2 konnten leicht abgetrennt werden.

Vor Inbetriebnahme wurden die Nickelautoklaven mit Fluor beschickt und durch Heizen im elektrischen Röhrenofen auf 500° ausfluoriert. Das überschüss. Fluor blies man heiß ab, evakuierte die Bombe am Hochvak. und belüftete anschließend mit trockenem, reinstem Stickstoff oder Argon.

Den ausfluorierten, trockenen Nickelautoklaven beschickte man mit 0.3–1 g *Osmiummetallpulver* (W. C. Heraeus, Hanau a. M., Reinheit 99.9%; statt Metall kann auch *Osmiumhexafluorid* eingesetzt werden) und evakuierte erneut durch Öffnen des Membranventils am Hochvak. Dann wurde die Bombe mit flüss. Luft, hierauf mit flüss. Stickstoff gekühlt. Schließlich kondensierte man das gereinigte *Fluor* ein und heizte langsam im elektrischen Ofen auf 500 – 600° . Bei dieser Temperatur stellte sich bei den einzelnen Versuchen ein Fluordruck von 350 – 400 at ein.

Nach Erreichen von 500 – 600° war die Reaktion beendet. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde aus der heißen Bombe in einer Falle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt und kondensiert, das überschüss. Fluor i. Vak. abgesaugt.

III. Chemische Untersuchungen

a) *Analyse und Molmasse*: Nach *Sauerbrunn* und *Sandell*¹⁴⁾ bildet Thioharnstoff mit OsO_4 in Schwefelsäurelösung den roten Komplex $\{\text{Os}[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_6\}^{3+}$. Liegen jedoch Osmiumfluorkomplexe vor, wie sie z. B. bei der Hydrolyse von OsF_6 und OsF_7 auftreten, dann entsteht dieser Komplex nicht. In diesem Falle muß das Osmium quantitativ durch Oxydation in OsO_4 übergeführt werden. Eine abgewogene Menge OsF_7 wird bei der Temperatur des flüss. Stickstoffs unter Zugabe von 0.1 m NaOH hydrolysiert. Durch allmähliches Auftauen auf Raumtemp. tritt vollständige Hydrolyse ein. (Die Lösung muß schwach alkalisch bleiben, damit kein Osmium als Tetroxid verlorengeht. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, die einzusetzende Menge NaOH vorher zu berechnen.)

Die Hydrolyselösung füllt man in ein Bombenrohr aus Pyrex-Glas, fügt in einem anderen Röhrchen 0.5 ccm konz. Salpetersäure hinzu, ohne daß Mischung eintritt, und schmilzt ab. Sodann wird die Salpetersäure mit der übrigen Lösung vermischt. Die Glasbombe wird anschließend 12 Stdn. auf 300° erwärmt. Um ein Explodieren des Glasgefäßes zu verhindern, gibt man das Pyrexgefäß in eine vakuumdicht verschließbare Stahlbombe. Eine berechnete Menge Kohlendioxid wird einkondensiert, und man kompensiert von außen den inneren Druck im Glasgefäß. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen und friert die Aufschlußlösung mit flüss. Stickstoff ein. Dann öffnet man unter 50 ccm 0.2 m Thioharnstofflösung (0.2 Mol Thioharnstoff werden in 2 m H_2SO_4 gelöst). Sollte sich Schwefel abscheiden, so

¹⁴⁾ R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3554 (1953).

muß filtriert werden. Von der roten Lösung wird die Extinktion bestimmt. Aus einer Eichkurve wird der Osmiumgehalt entnommen. Aus einer anderen so aufgeschlossenen Probe wird Fluor bestimmt. Das Osmium reduziert man mit Eisen(II)-sulfat, gibt 9*m* H₂SO₄ im Verhältnis 1:1 hinzu (die Schwefelsäure muß vorher bis zum Sieden erhitzt werden, um vorhandenes SO₂ zu entfernen) und destilliert das Fluor über. Im Destillat wird Fluor unter Zugabe von alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator titriert¹⁵⁾. Die zu titrierende Lösung muß schwach basisch sein.

OsF₇ (323.2) Ber. Os 58.85 F 41.15 Gef. Os 59.65, F 41.38, (Os:F = 1:7.05)

60.52 41.38 (Os:F = 1:6.84)

Molmasse 310, 314, 316 (nach *Regnault*)¹⁶⁾

b) *Zerfallsreaktion*: Bereits oberhalb von -100° macht sich bei der Sublimation von OsF₇ i. Hochvak. ein Druckanstieg bemerkbar, der, wie die Molmassebestimmungen zeigten, auf die Abspaltung von Fluor zurückzuführen ist. Der vollständige Zerfall gemäß $\text{OsF}_7 \rightarrow \text{OsF}_6 + \frac{1}{2} \text{F}_2$ wurde wie folgt untersucht.

Das in der Nickelfalle bei -196° abgeschreckte OsF₇ (347 mg) ließ man i. Hochvak. auf Raumtemp. kommen. Man hielt dann diese Temperatur während eines Tages. Beim anschließenden Kühlen mit flüssigem Stickstoff kondensierte nur OsF₆ aus. Das abgespaltene Fluor verursachte in der Apparatur einen Druckanstieg von 12 Torr, der 19 mg Fluor entsprach. Dampfdichtebestimmungen ergaben für das abgespaltene, nicht auskondensierbare Gas eine Molmasse von 37.7; berechnet für F₂ 38.

Das bei der Zersetzung zurückgebliebene *Osmiumhexafluorid* wurde zu 327 mg ausgewogen. Danach hätten 20.4 mg Fluor auftreten müssen.

IV. Physikalische Untersuchungen

a) *Massenspektrum*¹⁷⁾: Es wurde mit einem Bendix-Laufzeit-Massenspektrometer, Modell 14-100, gearbeitet. Bei der Ionisierung betrug die Elektronenenergie 60 eV. Der Autoklav, in dem sich das OsF₇ befand, war über einen Metallschliff mit einem Nickelgefäß verbunden, in dem ein Druck von 30 Torr herrschte. Dieses Gefäß war über eine Quarzsonde seinerseits mit einem Zwischenvakuumgefäß (10^{-3} Torr) verbunden, so daß ein Molekularstrahl entstehen konnte. Dieser ging durch ein Blendensystem direkt in die Ionisationskammer. Die entstandenen Massenspektren wurden direkt vom Oszillator photographisch aufgenommen.

b) Die *magnetische Suszeptibilität*¹⁸⁾ wurde mittels einer magnetischen Waage (Gouysche Methode) ermittelt (vgl. Tab. 1).

c) *Elektronenspinresonanz*¹⁹⁾: Mit einem X-Band-Spektrometer Varian (Fabr.-Nr. V-4500, 6-Zoll-Magnet) wurden die Spektren gemessen. Nach Einschmelzen der Probe in ein Quarzkölbchen (Durchmesser 2 mm) und anschließendem Einbringen in einen Quarz-Kryostat erfolgte die Messung bei 20.4°K (flüssiger Wasserstoff). Das statische Magnetfeld wurde auf 100 kHz moduliert und das differenzierte Absorptionssignal registriert. Die Feldmessung geschah mittels Protonenresonanz; zur Frequenzmessung diente ein elektronischer Frequenzzähler (Hewett-Packard) 5245 L mit einem 2590 A-Transfer-Oszillator.

¹⁵⁾ *Pregl-Roth*, Quantitat. organ. Mikroanalyse, Springer-Verlag Wien 1958.

¹⁶⁾ Bei allen Molmassebestimmungen zersetzte sich etwas OsF₇, so daß die Werte nach niedrigeren Massen hin verfälscht wurden.

¹⁷⁾ Aufnahme des Massenspektrums im Physik.-Chem. Inst. d. Universität Göttingen. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *Krome* für seine Hilfe bei den Messungen.

¹⁸⁾ Messungen im Anorganisch-Chemischen Inst. d. Universität Münster. Den Herren Professoren Dr. *Klemm* und Dr. *Hoppe* danken wir für ihre Hilfe bei den Messungen und für deren Interpretation.

¹⁹⁾ Aufnahme der Spektren im I. Physikal. Inst. d. Universität Göttingen. Herrn Professor Dr. *Sander* danken wir für seine Hilfe bei den Messungen und deren Interpretation.

Meßdaten: Beispiel für die Hallspannung 10–20 mV; $\nu_0 = 9237$ MHz; M 500; AH 3, Abschätzung $> 10^{19}$ Spins. Nach der Einwaage von 110 mg sind für $\text{OsF}_7 \sim 10^{20}$ Spins zu erwarten. Fehler $\pm 10\%$.

d) *IR-Spektrum*²⁰⁾: *Osmiumheptafluorid* wurde direkt aus dem Autoklaven auf der mittleren gekühlten CsBr-Platte zur Kondensation gebracht und das überschüss. Fluor gleichzeitig abgesaugt. Die IR-Messung erfolgte im Bereich von 4000–280/cm mit einem Leitz-IR-Spektrographen. Während der ganzen Messung hielt man die mittlere Platte durch Kühlung mit flüssiger Luft auf -180° .

Unter den gleichen Bedingungen wurde ein IR-Spektrum von festem *Osmiumhexafluorid* aufgenommen.

²⁰⁾ Herrn Priv.-Doz. Dr. Schwarzmann und Herrn Dr. Achim Müller danken wir für ihre Hilfe.