

Zur Chemie der Tellur—Fluor-Verbindungen, 1. Mitt.:

Die Produkte der Umsetzung von Bariumtellurat mit Fluorsulfonsäure, neue Verbindungen mit der F_5Te -Gruppe*

Von

A. Engelbrecht und F. Sladky**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. Oktober 1964)

Bei der Reaktion von Bariumtellurat mit überschüssiger Fluorsulfonsäure entstehen neben etwas TeF_6 und wechselnden Mengen SO_3 vier bisher unbekannte, flüchtige Tellurverbindungen, alle mit einer F_5Te -Gruppe: Pentafluor-ortho-tellursäure, F_5TeOH , Schmp. 40° , Sdp. 60° ; Pentafluortellur-fluorsulfat, F_5TeOSO_2F , Schmp. -89° , Sdp. 56° ; Pentafluortellur-schwefelsäure, F_5TeOSO_3H , Schmp. -21° , Sdp. 133° , und Bis-pentafluortellur-sulfat, $(F_5TeO)_2SO_2$, Schmp. -50° , Sdp. 118° .

Während Pentafluor-ortho-tellursäure und Pentafluortellur-schwefelsäure die von Säuren zu erwartenden Reaktionen geben, sind die beiden anderen Verbindungen in Wasser unlöslich und relativ resistent gegen Hydrolyse.

Es zeigt sich hiemit ein großer Unterschied in der Reaktionsweise des Tellurs gegenüber dem Selen — das in der analogen Reaktion die gasförmige Verbindung Selen-dioxid-difluorid, SeO_2F_2 , bildet — wofür das große Bestreben des Tellurs zu höherer Koordination verantwortlich sein dürfte.

In the reaction of barium tellurate with an excess of fluoro-sulphonic acid, besides some TeF_6 and variable amounts of SO_3 , four as yet unknown, volatile compounds of Tellurium with the F_5Te -group are formed: pentafluoro orthotelluric acid, F_5TeOH , m.p. 40° , b.p. 60° ; pentafluorotellur fluorosulphate, F_5TeOSO_2F ,

* Vorgetragen, 8. I.C.C.C., Wien, September 1964, Proceed. 8th I.C.C.C., S. 201.

** Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider zum 60. Geburtstag gewidmet.

m.p. — 89°, b.p. 56°; pentafluorotellur sulphuric acid, F_5TeOSO_3H , m.p. — 21°, b.p. 133°, and bis-pentafluorotellur sulphate, $(F_5TeO)_2SO_2$, m.p. — 50°, b.p. 118°.

While pentafluoro-orthotelluric acid and pentafluorotellur sulphuric acid show the reactions to be expected from acids, the two other compounds are insoluble in water and relatively stable towards hydrolysis.

This apparent difference in behaviour between tellurium and selenium—which in the analogous reaction yields the gaseous selenium dioxide difluoride, SeO_2F_2 —can be explained by the tendency of tellurium for a higher coordination number.

Allgemeiner Teil

Wie aus mehreren Beispielen bekannt ist¹⁻⁵, reagiert Fluorsulfonsäure mit Alkali- und Erdalkalisalzen gewisser Säuren, bzw. deren Anhydriden unter Bildung der entsprechenden Säurefluoride. So kann man durch diese Reaktionen Verbindungen in guten Ausbeuten gewinnen, welche anders überhaupt nicht, oder nur sehr schlecht zugänglich sind. In Tab. 1 sind einige besonders klare Fälle dieser Umsetzungsart zusammengefaßt.

Tabelle 1. Darstellung von Säurefluoriden mit Hilfe von Fluorsulfonsäure

Ausgangssubstanz	Säurefluorid	Ausb., %	Lit.
P_4O_{10}	OPF_3	80	1
$BaSeO_4$	O_2SeF_2	90	2
$KClO_4$	O_3ClF	67	3
$K_2Cr_2O_7(CrO_3)$	O_2CrF_2	85	4
$KMnO_4$	O_3MnF	60	5

Anlaß zu vorliegender Arbeit war ein Versuch, das bisher noch unbekannte O_2TeF_2 aus Telluraten und Fluorsulfonsäure darzustellen, da die analoge Reaktion mit Selen in sehr guter Ausbeute Selen-dioxid-difluorid, O_2SeF_2 , liefert. Bereits die erste Umsetzung von Bariumtellurat mit überschüssiger Fluorsulfonsäure ergab jedoch, daß diese Reaktion beim Tellur weitgehend anders verläuft. Schon bei der Zugabe des Tellurates zur Fluorsulfonsäure zeigte sich eine unerwartete, heftige Reaktion unter großer Wärmeentwicklung, so daß die flüchtigeren Produkte sofort abzudestillieren begannen. Bariumselenat hingegen zeigt bei Zimmertemp. keine Anzeichen einer Reaktion mit Fluorsulfonsäure.

¹ E. Hayek, A. Aignesberger und A. Engelbrecht, Mh. Chem. **86**, 735 (1955).

² A. Engelbrecht und B. Stoll, Z. anorg. allgem. Chem. **292**, 20 (1957).

³ G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 266 (1956).

⁴ H. Atzwanger, Dissertation, Innsbruck 1953.

⁵ A. Engelbrecht und A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2042 (1954).

Wie wir bereits in einer kurzen Notiz berichteten⁶, konnten wir durch fraktionierte Destillation des primären Gemisches dieser Umsetzung als erstes eine Verbindung der Zusammensetzung HOTeF_5 isolieren, welche ihren Eigenschaften entsprechend als Pentafluor-ortho-tellursäure anzusehen ist.

Eine genauere Untersuchung der Reaktion von Bariumtellurat mit Fluorsulfonsäure ergab jedoch, daß je nach Versuchsbedingungen auch andere Substanzen in größerer Menge gebildet werden, ja sogar als Hauptprodukte der Umsetzung aufscheinen. So konnten wir neben der Pentafluor-ortho-tellursäure noch drei weitere Verbindungen, ebenfalls mit der Pentafluortellur-Gruppe isolieren. Daneben treten immer geringe Mengen TeF_6 und SiF_4 (aus der Glasapparatur) sowie wechselnde Mengen SO_3 auf.

Die hauptsächlichsten Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Neue Verbindungen mit der F_5Te -Gruppe

Verbindung	Bruttoformel	Mol-Gewicht ber.	Mol-Gewicht gef.	Schmp. °C	Sdp. °C	Wahrscheinliche Struktur
I	HF_5TeO	239,6	243	40	60	Pentafluor-ortho-tellursäure, F_5TeOH
II	$\text{F}_6\text{TeO}_3\text{S}$	337,6	335	— 89	56	Pentafluortellur-fluorsulfat, O F_5TeOSF O
III	$\text{F}_{10}\text{Te}_2\text{O}_4\text{S}$	541,2	525	— 50	118	Bis-pentafluortellur-sulfat, O $\text{F}_5\text{TeOSOTeF}_5$ O
IV	$\text{HF}_5\text{TeO}_4\text{S}$	319,6	---	— 21	133	Pentafluortellurschwefelsäure, O F_5TeOSOH O

Ein für die Mengenverhältnisse, in denen diese Verbindungen gebildet werden, wesentlicher Faktor ist der Wassergehalt des zur Umsetzung gelangenden Bariumtellurates. Im Gegensatz zu Bariumselenat bildet sich bei der Fällung von Alkalitelluraten mit Barium-Ionen auch in stark alkalischen Lösungen ein Dihydrat, für das wohl die Struktur eines Orthotellurates, BaH_4TeO_6 , anzunehmen ist.

Eine genaue Untersuchung des thermischen Abbaues dieses Hydrates, worüber wir an anderer Stelle⁷ berichten werden, zeigte, daß eine relativ

⁶ A. Engelbrecht und F. Sladky, *Angew. Chem.* **76**, 379 (1964).

⁷ A. Engelbrecht und F. Sladky, *Mh. Chem.*: In Vorbereitung.

hohe Temperatur (400°C) oder sehr lange Trocknungszeiten (mehrere Tage bei 300°C) notwendig sind, um zu dem wasserfreien Tellurat, BaTeO_4 , zu kommen.

Soweit beurteilt werden kann, begünstigt größerer Wassergehalt [$\text{BaTeO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,5-2}$] die Bildung der Verbindungen I und IV, also jener mit einer Hydroxyl-Gruppe, während weitgehend wasserfreies Bariumtellurat hauptsächlich zu Verbindung II, neben größeren Mengen SO_3 , führt. Der Einfluß des molaren Verhältnisses Fluorsulfonsäure zu Bariumtellurat ist weniger klar. Wir variierten zwischen 5:1 und 15:1.

Die einzige uns bekannte Erwähnung einer ähnlichen Tellurbindung stammt von *Campbell* und *Robinson*⁸. Sie erhielten bei der Fluorierung oxidhaltigen Tellurs mit elementarem Fluor eine Flüssigkeit der Zusammensetzung $\text{Te}_3\text{F}_{14}\text{O}_2$, für welche die Struktur $\text{F}_5\text{TeO}(\text{TeF}_4\text{O})\text{TeF}_5$ angenommen wird. Sie siedet bei 134,5°C und schmilzt bei -27°C. Formal unterscheidet sie sich von unserer Verbindung III durch die mittelständige $-\text{TeF}_4-$ an Stelle der $-\text{SO}_2-$ Gruppe.

Diskussion

Die heftige Reaktion des Bariumtellurates mit Fluorsulfonsäure (im Gegensatz zu Bariumselenat) ist zweifellos auf das Bestreben zur Erreichung einer höheren Koordinationszahl zurückzuführen. Daneben dürfte die Tatsache mitbestimmend für den Unterschied zum Selen sein, daß das Tellur der Bildung von Doppelbindungen ausweicht, wie sie im Selenoxid-difluorid, O_2SeF_2 , sicherlich noch anzunehmen sind.

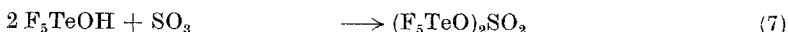
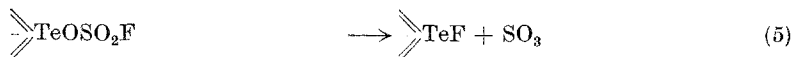
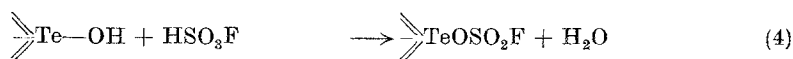
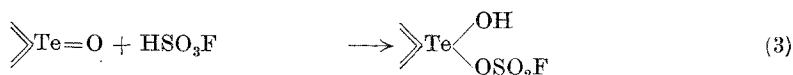
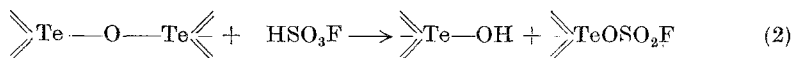
Der erste Schritt der Reaktion dürfte die Bildung von freier Tellursäure und Bariumfluorsulfonat, entsprechend Gl. (1), sein.

Da wahrscheinlich ist, daß das Bariumtellurat, sofern es nicht den ganzen Wassergehalt des Orthotellurates aufweist, in Form von Isopolyanionen vorliegt, dürfte die Fortsetzung der Reaktion im Angriff der Fluorsulfonsäure auf die Tellur—Sauerstoff—Tellur-Brücken, bzw. soweit vorhanden auf Tellur—Sauerstoff-Doppelbindungen bestehen (2), (3).

Als weiterer Folgeschritt ist die Reaktion der Hydroxylgruppen am Tellur unter Bildung von Fluorsulfonaten anzunehmen (4). Die Abspaltung von SO_3 aus Fluorsulfonaten führt schließlich zur Bildung von Tellur—Fluor-Bindungen (5), die zum geringen Teil tatsächlich bis zur Bildung von TeF_6 fortschreitet, großteils jedoch beim Pentafluortellurfluorsulfat stehen bleibt. Daß die Reaktionen (4) und (5) als simultan anzusehen sind, beweist das Auftreten der Verbindung F_5TeOH . Mögliche Reaktionen zur Bildung der Verbindungen III und IV sind in den Gl. (6) und (7) angegeben. Es ist aus dieser Reaktionsfolge klar ersichtlich, daß der Wassergehalt des Bariumtellurates von Bedeutung für die relativen

⁸ R. Campbell und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. [London] 1956, 3454.

Mengen der einzelnen Endprodukte ist, da es das SO_3 zu H_2SO_4 bindet und dadurch die Reaktionsgleichgewichte verschiebt.



Die bereits kurz beschriebene *Pentafluor-ortho-tellursäure* ist vielleicht die interessanteste dieser neuen Verbindungen. Ihre Reaktion mit Chloriden, wobei unter Aufschäumen HCl entweicht, kennzeichnet sie als starke Säure. In Wasser reagiert sie ebenfalls sofort stark sauer, wobei jedoch, wie man aus der allmählichen Leitfähigkeitszunahme innerhalb der ersten Minuten entnehmen muß, bereits Hydrolyse einsetzt. Durch Papierchromatographie des durch Umsetzung mit KCl erhaltenen Salzes läßt sich zeigen, daß diese Hydrolyse nicht sofort zu Tellursäure und Flußsäure führt, sondern nur allmählich und über mehrere Zwischenverbindungen, deren R_f -Werte (in Dioxan und Isopropylalkohol als Fließmittel) wesentlich über dem des Tellurates liegen und wobei es sich sicher um die von *Kolditz*⁹ bereits gefundenen Fluoro-hydroxo-anionen (Mono- bis Tetrafluor-ortho-tellurate) handelt. Überraschend ist die gute Löslichkeit der Verbindung in CCl_4 , was ebenso wie die große Flüchtigkeit auf die Schwäche ihrer zwischenmolekularen Kräfte hinweist.

Das *Pentafluortellur-fluorsulfat* ist in Wasser und konz. H_2SO_4 nicht löslich. Mit warmen Wasser und mit alkalischen Lösungen beginnt jedoch langsam Auflösung unter Hydrolyse. Es ist in seiner Empfindlichkeit gegen Wasser etwa dem Sulfurylchlorid, O_2SCl_2 , oder Pyrosulfurylfluorid, $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ ¹⁰ vergleichbar, mit letzterem hat es ja auch strukturelle Ähnlichkeit.

Das *Bis-pentafluortellur-sulfat* ist besonders bemerkenswert wegen seiner großen Stabilität gegen warme 3 *n*- KOH . Mehrere Stunden sind notwendig, um darin Grammengen der Verbindung vollkommen zu hydro-

⁹ L. Kolditz, Z. Chem. 4, 350 (1964).

¹⁰ E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. 82, 942 (1951).

lysieren. Dieses Verhalten deutet auf ein sehr symmetrisch gebautes Molekül mit weitgehender Absättigung der Koordinationssphären, wofür ja der im Verhältnis zum Molekulargewicht sehr niedere Siedepunkt ebenfalls spricht. Grundsätzlich sind zwei Strukturen möglich, III a und III b, wovon von III b sogar zwei stereoisomere Formen (äquatorial, axial) existieren könnten.



Interessant ist ein Vergleich der Siedepunkte dieser Verbindungen mit jenen der (allerdings auf ganz anderem Wege) kürzlich hergestellten, analogen Schwefelverbindungen¹¹ (Tab. 3), wobei die Hexafluoride in den Vergleich mit einbezogen sind.

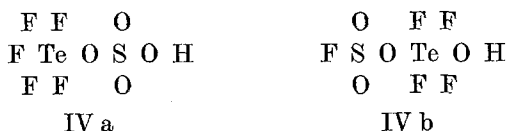
Tabelle 3. Siedepunkte analoger Schwefel- und Tellurverbindungen

S-Verbindungen	Sdp. °C	Te-Verbindungen	Sdp. °C	Δ°C
SF ₆	— 65	TeF ₆	— 39	26
F ₅ SOSO ₂ F	38	F ₅ TeOSO ₂ F	56	18
(F ₅ SO) ₂ SO ₂	94	(F ₅ TeO) ₂ SO ₂	118	24

Wie man sieht, ist die Siedepunktdifferenz bei analoger Struktur geringer als man von dem Unterschied des Molekulargewichtes erwarten würde. Es zeigt sich also, daß der Einfluß des Zentralatoms unbedeutend ist, wenn es durch eine so hohe Koordination negativer Liganden nach außen abgeschirmt ist.

Die *Pentafluortellur-schwefelsäure* ist die höchstsiedende dieser Verbindungen, wenn auch noch beträchtlich flüchtiger als Fluorsulfonsäure. Wie diese, reagiert sie äußerst heftig mit Wasser. Mit festem KCl wird ebenfalls unter Aufschäumen HCl abgespalten.

Wir leiten aus dieser, der der Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure sehr ähnlichen Reaktionsweise die Struktur IV a ab, doch wäre auch eine zweite Struktur (IV b) denkbar, von der wieder zwei stereoisomere Formen auftreten könnten.



¹¹ C. I. Merrill und G. H. Cady, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 909 (1963); G. Pass und H. L. Roberts, Inorg. Chem. **2**, 1016 (1963); G. Pass, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 6047.

Zweifellos wird es durch die Untersuchung des Infrarot- und Raman-spektrums, sowie der kernmagnetischen Fluor-Resonanz möglich sein, die richtigen Strukturen dieser Verbindungen festzustellen.

Alle Substanzen haben einen äußerst unangenehmen, lange anhaftenden Geruch, der etwas an Knoblauch erinnert. Über die Toxizität liegen noch keine direkten Untersuchungen vor, doch haben wir festgestellt, daß das Einatmen ihrer Dämpfe auch in relativ geringen Konzentrationen einige Stunden später eine vorübergehende Atemnot erzeugt.

Experimenteller Teil

Darstellung von Bariumtellurat

Tellur wurde durch langsames Eintragen in warme, konz. HNO_3 zu telluriger Säure oxydiert, der nach Möglichkeit geringe Überschuß von HNO_3 abgeraucht und nach dem Erkalten mit der 7fach molaren Menge 30proz. KOH versetzt. Anschließend wurde durch Einleiten eines raschen Chlorstromes auf dem Wasserbad zu Tellurat oxydiert, bis die Tellursäure als weiße, z. T. klebrige Masse auszufallen begann. Durch Zugabe eines geringen Überschusses KOH wurde erneut gelöst und mit etwa 5% der ber. Menge BaCl_2 -Lösung in der Wärme eine Vorfällung durchgeführt. Die Hauptfällung wurde nach reichlicher Verdünnung ebenfalls aus heißer Lösung unter Rühren durch langsames Zutropfen der restlichen berechneten Menge BaCl_2 -Lösung gemacht. Dabei fällt das wasserhaltige Bariumtellurat als leicht filtrierbarer, kristalliner, weißer Niederschlag aus. Da die Löslichkeit des Salzes in heißem Wasser unter 0,2 g pro Liter beträgt, kann man sehr reichlich auswaschen, ohne nennenswerte Verluste zu erleiden. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ, wenn man die Vorfällung mit einschließt. Diese enthält jedoch unter Umständen Sulfat und Selenat und immer etwas Carbonat und wurde von uns verworfen. Die Trocknung richtete sich nach dem jeweils erwünschten Wassergehalt. Bei 100°C erhält man etwa ein Dihydrat, welches erst über 180° weiter Wasser abgibt. Das wasserfreie BaTeO_4 verlangt Trocknungstemperaturen um 400°C .

Die Umsetzung von Bariumtellurat mit Fluorsulfonsäure

Die Fluorsulfonsäure befand sich in einem elektrisch von außen heizbaren Dreihals-Schliffkolben (NS 29). Je nach Größe des Ansatzes verwendeten wir einen 1 bis 3 Literkolben. Durch den mittleren Schliff wurde mittels eines KPG-Rührers, welcher mit Halocarbon Oil¹² gedichtet war, rasch gerührt. Das entsprechend getrocknete Bariumtellurat befand sich ebenfalls in einem Schliff-Rundkolben, welcher durch einen etwa 50 cm langen, elastischen PVC-Schlauch so mit einem der seitlichen Ansätze des Fluorsulfonsäure-Kolbens verbunden war, daß das Tellurat leicht dosierbar und ohne Öffnen der Apparatur, nur durch Heben und Drehen des Kolbens zugegeben werden konnte. Auf dem dritten Schliff saß ein weites, etwa 40 cm hohes Steigrohr mit Claisenaufsatz (Thermometer), welcher über eine Schliff-

¹² Produkt der Firma Halocarbon Products Corp. Hackensack (N.Y.), USA.

brücke, einen weiten, abfallenden Kühler und einen Vorstoß in einen auf 0°C gekühlten Vorlagekolben (250 ml) führte. Daran schlossen sich Ausfrierfallen, welche auf -40° und -190° gekühlt waren. Ein Quecksilber-Überdruckmanometer verschloß die Apparatur nach außen. Mehrere Quecksilber-Sicherheitsmanometer verhinderten die Entwicklung eines größeren Innendruckes. Je nach Bedarf konnte mit einer Ölpumpe evakuiert werden. Alle Schliffverbindungen waren mit Halocarbon-Oil¹² gedichtet.

Die Reaktion wurde so durchgeführt, daß das Bariumtellurat in kleinen Anteilen in die kalte Fluorsulfonsäure eingetragen wurde. Dabei fand sehr rasch Erwärmung statt und die flüchtigen Reaktionsprodukte begannen abzudestillieren. Nachdem alles Tellurat eingetragen war, wurde durch die elektrische Heizung die Fluorsulfonsäure allmählich auf Destillationstemperatur gebracht. Sobald das Thermometer die Destillation der Fluorsulfonsäure anzeigte, war die Entwicklung flüchtiger Tellurverbindung mehr oder weniger beendet. Die Dauer der Umsätze schwankte zwischen 1 und 4 Stunden.

Die Aufarbeitung des in dem Vorlagekolben und gegebenenfalls in den Fällen befindlichen Rohproduktes erfolgte am besten durch sorgsame fraktionierte Destillation über eine 60 cm lange Widmerkolonne, wobei sich 4 Hauptfraktionen trennen ließen:

- Fraktion I (40—45°C): $\text{SO}_3 + \text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$
 Fraktion II (50—65°C): $\text{F}_5\text{TeOH} + \text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$
 Fraktion III (105—125°C): $(\text{F}_5\text{TeO})_2\text{SO}_2$
 Fraktion IV (125—140°C): $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{H}$

Die jeweils gebildeten, geringen Mengen TeF_6 (1 bis 10 g) fanden sich hauptsächlich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle.

Pentafluortellur-fluorsulfat, $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$

Diese Verbindung findet sich in Fraktion I, einem Azeotrop mit SO_3 (Sdp. 42°C), und ist daher durch Destillation nicht rein zu gewinnen. Infolge ihrer Unlöslichkeit in konz. H_2SO_4 ist es jedoch leicht möglich, durch Ausschütteln damit das SO_3 zu entfernen.

Die Aufarbeitung der Fraktion II auf diese Verbindung wird nach Abtrennung des Hauptteiles F_5TeOH durch fraktionierte Kristallisation so durchgeführt, daß kurz mit Eiswasser ausgeschüttelt wird, worin sich das restliche F_5TeOH löst, und anschließend mit konz. H_2SO_4 getrocknet wird. Erneute Destillation ergibt in beiden Fällen ein reines Produkt.

Die Verbindung ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, mit erstickendem, für alle diese Tellurverbindungen eigentümlichen Geruch. Sie ist nicht mischbar mit Wasser oder konz. H_2SO_4 , aber löslich in CCl_4 . Mit warmem Wasser, besonders alkalischen Lösungen, erleidet sie langsam Hydrolyse. MG aus der Gasdichte: gef. 335, ber. 337,6.

Pentafluor-ortho-tellursäure, F_5TeOH

Diese Verbindung befindet sich in Fraktion II, mit mehr oder weniger $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$, und kann daraus infolge der Ähnlichkeit der Siedepunkte durch Destillation ebenfalls nicht abgetrennt werden, wohl aber durch fraktionierte Kristallisation. Die hierfür konstruierte Apparatur ist in Abb. 1 skizziert (Länge zwischen den Hähnen 25 cm, lichte Weite 3 cm). Zur Kristallisation

wird die Apparatur bis nahe an den Hahn (I) in ein Kältebad (-50°C) gebracht und das Gemisch der beiden Verbindungen bei Hahn (I) langsam aus einer über dem Schliff (II) angeschlossenen Ampulle in die evakuierte Apparatur einlaufen lassen. Dabei kristallisiert das F_5TeOH im oberen Teil der Apparatur aus. Die daran verarmte Lösung wird anschließend durch den Hahn III in eine bei Schliff IV angeschlossene Falle (-190°C) abgesaugt. Vielfache Wiederholung dieser Operation bei langsam steigender Temperatur mit den sich jeweils abscheidenden Kristallen führt zu der reinen Verbindung, Schmp. $+40^{\circ}\text{C}$.

F_5TeOH ist eine farblose, kristalline, langsam glasig werdende Substanz, mit ebenfalls hohem Dampfdruck (40 Torr bei 0°C , 110 Torr bei 17°C) und starkem Geruch. Die Dampfdichtebestimmung bestätigt das Molekulargewicht (gef. bei 20°C : 243,5, ber. 239,6). Die Dichte der Flüssigkeit bei 40° beträgt 2,626.

Sie löst sich in Wasser ohne sichtbare Reaktion zu einer stark sauren Lösung und ist überraschenderweise ebenfalls gut löslich in CCl_4 . Sie reagiert beim Aufkondensieren auf festes KCl , KF oder K_2CO_3 unter Aufschäumen und Entwicklung von HCl , HF bzw. CO_2 . Die der Hydroxylschwingung zuzuordnende Absorption im IR-Spektrum findet sich als scharfe Bande bei 3670 cm^{-1} .

Bis-pentafluortellur-sulfat, $(\text{F}_5\text{TeO})_2\text{SO}_2$

Die Fraktion III besteht hauptsächlich aus dieser Verbindung und kann durch Behandlung mit Wasser und anschließend mit konz. H_2SO_4 gereinigt werden. Die reine Verbindung ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, siedet bei 118° und schmilzt bei -50° . Sie ist unlöslich in Wasser und konz. H_2SO_4 , aber löslich in CCl_4 . Eine darin durchgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab im Mittel 525 (ber. 541,2). Die Verbindung reagiert auch mit warmer $3n\text{-KOH}$ nur sehr langsam.

Pentafluortellur-schwefelsäure, $\text{F}_5\text{TeOSO}_3\text{H}$

Aus Fraktion IV läßt sich durch weitere Fraktionierung diese Verbindung, eine ebenfalls noch relativ leicht bewegliche, farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit gewinnen. (Sdp. 133° , Schmp. -21° .) Eine chemische Reinigung von der in der rohen Fraktion IV sicher als Verunreinigung vorhandenen Fluorsulfonsäure (Sdp. 165°C) ist nicht möglich, da sie mit Wasser genau so heftig reagiert und auch sonst große Ähnlichkeit mit Fluorsulfonsäure zeigt. Mit festem KCl reagiert sie stürmisch unter HCl -Entwicklung.

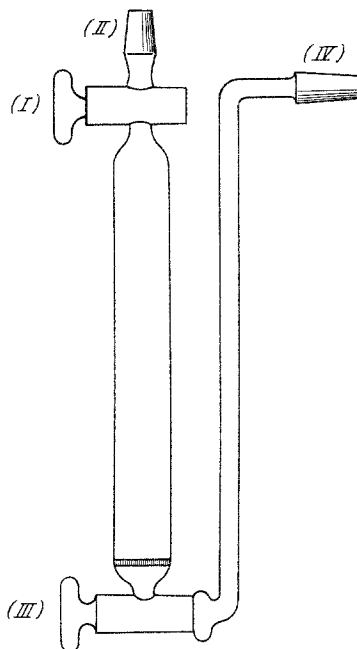


Abb. 1. Apparatur zur fraktionierten Kristallisation

Analysen

Zur Analyse wurden die Verbindungen mit warmer KOH hydrolysiert und in aliquoten Anteilen das Fluor nach Destillation als H_2SiF_6 acidimetrisch bestimmt. Der Schwefel wurde nach Aufkochen der alkal. Lösung (zur vollständigen Hydrolyse der Fluorsulfonsäure und der Fluortellursäuren) und Ansäuern als BaSO_4 gefällt. Das Tellur wurde mit Hydrazin-hydrochlorid und schwefliger Säure reduziert und gewogen.

Tabelle 4. Analysenergebnisse

Verbindung	Te		F		S	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
F_5TeOH	53,6	53,2	38,5	39,7		
$\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$	39,77	39,67	34,3	34,54	9,69	9,95
$(\text{F}_5\text{TeO})_2\text{SO}_2$	46,2	47,1	34,1	35,1	6,2	5,9
$\text{F}_5\text{TeOSO}_3\text{H}$	39,6	39,92	30,0	29,72	10,14	10,03

Wir danken der Firma Bayer, Leverkusen, für die kostenlose Überlassung der Fluorsulfonsäure.