

Die Methode besitzt gegenüber den üblichen Meßverfahren den Vorteil, daß mit ihr Substanzen untersucht werden können, die luftempfindlich sind oder einen hohen Dampfdruck besitzen. Hierzu gehören auch das Thallium (I)-chlorid und Magnesiumbromid.

Für die Viscosität der Salze ergaben sich u. a. folgende Werte: TlCl (Fp 430 °C, Kp 806 °C): 460 °C 1,80 cP; 540 °C 1,40 cP; 620 °C 1,16 cP; 700 °C 1,00 cP; 780 °C 0,87 cP. Die Werte befolgen die Funktion $\eta = A \cdot e^{E_\eta/RT}$ mit $E_\eta = 3,4$ Kcal/mol. MgBr_2 (Fp 714 °C, Kp 1182 °C): 750 °C 4,2 cP; 800 °C 2,9 cP; 850 °C 2,1 cP; 900 °C 1,6 cP; 950 °C 1,4 cP. $E_\eta \sim 15$ Kcal/mol.

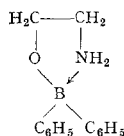
Eingegangen am 31. Juli 1967

Diphenyldifluorborate und Phenyltrifluorborate

D. THIERIG und F. UMLAND

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Während über Hydroxofluorborate $\text{M}[\text{BF}_n(\text{OH})_{4-n}]$ mehrfach berichtet wurde [1–5], liegen kaum Informationen über Phenylfluorborate $\text{M}[\text{BF}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}]$ vor. Lediglich das Triphenylfluorborat-Anion ist bekannt [6], wenn auch von den Autoren das Tetramethylammoniumsalz nicht ausdrücklich als Triphenylfluorborat, sondern als $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ formuliert wurde. Auch andere gemischte Alkyl- [7–9], Vinyl- [10] und Arylhalogenborate [11, 12] sind noch wenig untersucht worden. Uns gelang die Darstellung von Phenylfluorboraten durch Umsetzung von Hydrogenfluoriden mit dem unter dem Namen Flavognost® bekannten Aminoäthanololato-[O, N—B]diphenylbor (I).



Damit sind alle Glieder der Reihe der Phenylfluorborate $[\text{BF}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}]$ bekannt.

Kaliumdiphenyldifluorborat wurde durch Erhitzen von Flavognost mit einem Überschuß an KHF_2 in Wasser erhalten. Der beim Abkühlen ausgeschiedene Kristallbrei wurde nach dem Trocknen aus einem Benzol-Methanol-Gemisch (3:1) umkristallisiert. Die Umsetzung und Umkristallisation gelingt auch mit Äthanol (Farblose Stäbchen, Fp. 230 °C). Das sehr leicht lösliche $\text{Na}[\text{BF}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ wurde nicht abgeschieden, aber aus seiner Lösung in Wasser können andere Diphenyldifluorborate, wie z. B. das Rb- und das Cs-Salz durch Zugabe entspr. Metallchloride gefällt werden. $\text{NH}_4[\text{BF}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ kann analog der Kaliumverbindung erhalten werden. Wird Flavognost mit KHF_2 in heißem Eisessig umgesetzt, so wird beim Abkühlen Kaliumphenyltrifluorborat isoliert. Nach dem Lösen des getrockneten Niederschlages in Aceton und Ausfällen mit Benzol erhält man kleine, farblose, rechteckige Blättchen, Fp. 290 °C. Die Löslichkeit des Kaliumdiphenyldifluorborates liegt bei 3,5 g/100 ml Wasser (25 °C). Etwas leichter löslich sind die NH_4 - (4,0 g), Rb- (4,8 g) und Cs-Salze (5,5 g). Natriumdiphenyldifluorborat ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Löslichkeitsabstufung ist also ähnlich wie in der Reihe der Alkali-tetrafluorborate und -tetraphenylborate, in denen jeweils auch das Natriumsalz das am leichtesten lösliche ist. Jedoch sind die Alkalidiphenyldifluorborate insgesamt leichter löslich als die Tetrafluoro- und Tetraphenylborate (z. B. $\text{K}[\text{BF}_4]$ 0,44 g/100 ml, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 0,0053 g/100 ml bei 20 °C [13]) und ähneln in dieser Hinsicht den Hydroxofluorboraten (z. B. $\text{K}[\text{BF}_3\text{OH}]$ 6,4 g/10 ml bei 0 °C [3]). Analytische Anwendungen für die Gravimetrie der Alkalimetalle ergeben sich deshalb nicht. Die Extraktion des Fluors als Phenylfluorborat ist möglich und wird noch untersucht.

Eingegangen am 13. Juli 1967

- [1] SOWA, F. J. et al.: J. Amer. chem. Soc. 57, 454 (1935). — [2] MEERWEIN, H., u. W. PANNWITZ: J. prakt. Chem. 141, 123 (1934). — [3] RYSS, I. G., u. M. M. SLUTZKAJA: Z. obšč. Chim. 22, 41 (1952). — [4] PAWLENKO, S.: Z. anorg. allg. Chem. 347, 7 (1966). — [5] DIEHL, P., u. J. GRÄNACHER: Helv. Phys. Acta 31, 43 (1958). — [6] FOWLER, D. L., u. C. A. KRAUS: J. Amer. chem. Soc. 62, 1143 (1940). — [7] KYNASTON, W. et al.: J. chem. Soc. 1960, 1772. — [8] CHAMBERS, R. D. et al.: Proc. chem. Soc. 1960, 114. — [9] WADDINGTON, T. C., u. F. KLANBERG: Naturwissenschaften 46, 578

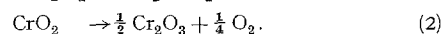
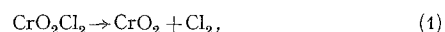
(1959). — [10] STAFFORD, S. L.: Canad. J. Chem. 41, 807 (1963); vgl. auch U. S. P. 3185730 ausg. 25. 5. 1965. — [11] CHAMBERS, R. D. et al.: J. chem. Soc. 1965, 5144. — [12] DAVIDSON, J. M., u. C. M. FRENCH: J. chem. Soc. 1962, 3364. — [13] GEILMANN, W., u. W. GEBAUHR: Z. analyt. Chem. 139, 161 (1953).

Preparation of Chromium (IV)-Oxide from Chromylchloride

K. J. DE VRIES

Twente Institute of Technology, Enschede, Netherland

Chromylchloride decomposes on heating in CrO_2 and Cr_2O_3 , according to



Thusfar it was not achieved to decompose CrO_2Cl_2 , according to (1) without simultaneous occurrence of (2). Photochemically this was tried by SCHWAB et al. [1] and thermally this was tried in air by MICHEL et al. [2] and in oxygen atmospheres by GLEMSEK et al. [3]. The last mentioned author obtained 80% CrO_2 and 20% Cr_2O_3 .

We succeeded in achieving reaction (1) for 100% without occurrence of (2) by using oxygen atmospheres between 12 and 25 atm. We once obtained pure CrO_2 by using only 5 atm. oxygen pressure but this experiment could thusfar not be duplicated. We used a sealed pyrex system (Fig. 1) in which

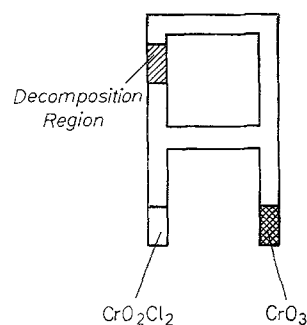


Fig. 1

the oxygen pressure was obtained by heating a weighed amount of CrO_3 , the partial pressure of the CrO_2Cl_2 was governed by heating the bulk quantity which was the coldest part of the system. Reaction (1) occurred in a part of the system which was heated to 370 ± 5 °C. After a heating procedure of 20 h the system was quenched. With this technique we obtained small single crystals of CrO_2 with largest size of 0.07 mm. Larger crystals were obtained by mounting a polished, oriented TiO_2 single crystal in the decomposition region.

This way of preparing CrO_2 crystals is of advantage compared with that starting from CrO_3 , because in the latter case the necessary oxygen pressure is much higher.

Received July 3, 1967

[1] SCHWAB, G. M., u. S. PRAKASH: Z. physik. Chem., N. F. 6, 387 (1956). — [2] MICHEL, A., u. J. BÉNARD: Bull. Soc. Chim. 10, 126, 315 (1943). — [3] GLEMSEK, O., U. HAUSCHILD u. F. TRÜPEL: Naturwissenschaften 40, 317 (1953).

Palladium(II)- und Platin(IV)-Komplexe von o-Bis-(phenyläthynyl)-benzol

EUGEN MÜLLER, K. MUNK, P. ZIEMEK und M. SAUERBIER

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Herrn Professor Dr. F. HEIN in herzlicher Verbundenheit zum 75. Geburtstag gewidmet.

Acetylene vom Typ des Tolans geben mit Übergangsmetallen Komplexe, deren Zersetzung vorwiegend zu dimeren Stoffen führt [1–5]. Im Gegensatz dazu können im Falle des o-Bis-(phenyläthynyl)-benzols I auch monomere Verbindungen isoliert werden.