

mals zurückzutitrieren, selbst wenn der erste Endpunkt durch die Wahl einer zu hohen Stromstärke nicht erfaßt wird.

2. Reduzierende oder oxydierende Verunreinigungen der Zwischenreagenslösung können ohne Zusatz von Chemikalien durch Vorelektrolyse eliminiert werden.

Abschließend sei auf die Anwendung potentiostatisch-coulometrischer Analytik hingewiesen. H. Lüdering [7] benutzte die Elektrolyse mit konstantem und kontrolliertem Potential zur Bestimmung des Eisen- und des Chrom-Gehaltes nebeneinander in carbidischen Einschlüssen. Chromat- und Eisen(III)-Ionen werden mit einem elektronischen Potentiostaten bei einem Potential  $E_h = + 500$  mV gemeinsam zu Chrom(III)- und Eisen(II)-Ionen reduziert. Anschließend wird nach Umpolung bei einem Potential  $E_h = + 1000$  mV das zweiwertige Eisen selektiv zum dreiwertigen oxydiert.

Der von W. Koch und H. Lüdering [8] entwickelte Potentiostat eignet sich ferner für folgende Aufgaben:

1. Elektrolytische Ätzung mit definierter Ablösung [9].
2. Aufnahme von Stromstärke-Spannungs-Kurven an Stahlelektroden [8].

[7] H. Lüdering, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 173 (1958).

[8] W. Koch u. H. Lüdering, *ibid.* 28, 201 (1957).

[9] H. Lüdering, *ibid.* 30, 605 (1959).

3. Elektrolytische Isolierung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl (Oxyde, Carbide, Sulfide und Nitride) nach Klinger und Koch [10].

4. Korrosionsuntersuchung (Passivität usw.) an Metallen. Hier sind auch die Bestimmungen der Schichtdicke von Metallaufgaben und Korrosionsfilmen zu erwähnen, bei denen eine definierte Fläche coulometrisch abgelöst wird.

Zusammenfassende Übersichten zum Thema mit Literaturangaben legten z. B. E. Barendrecht [11], G. Charlot und J. Badoz-Lambling [12], D. De Ford [13], D. T. Lewis [14] und J. J. Lingane [15] vor. Auf die umfassende Monographie von K. Abresch und I. Claassen [16] sei besonders hingewiesen.

Eingegangen am 19. Februar 1962 [A 217]

[10] P. Klinger u. W. Koch: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, Verl. Stahl-Eisen, Düsseldorf 1949.

[11] E. Barendrecht, Chem. Weekblad 56, 37 (1960).

[12] G. Charlot u. J. Badoz-Lambling, Chimie moderne 3, 353 (1958).

[13] D. D. De Ford, Analytic. Chem. 32, 31 R (1960).

[14] D. T. Lewis, Analyst 86, 494 (1961).

[15] J. J. Lingane, Analytic. Chem. 30, 1716 (1958).

[16] K. Abresch u. I. Claassen: Die coulometrische Analyse (Monographien zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik Nr. 71), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

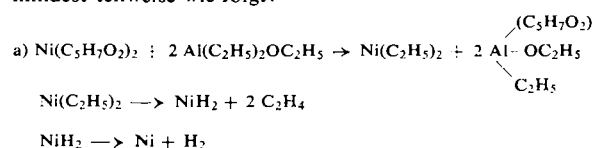
## ZUSCHRIFTEN

### Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen und analoge Komplexe

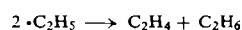
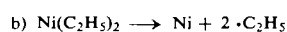
Von Priv.-Doz. Dr. G. Wilke und Dipl.-Chem. G. Herrmann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Umsetzung von Nickel-acetylacetonat mit  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$  in Gegenwart von Triphenylphosphin (= TPP) ( $Ni:P = 1:2$ ) in Benzol entsteht bei 20 °C in etwa 75 % Ausbeute das Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen,  $(TPP)_2NiC_2H_4$ , in Form gelber Kristalle [1]. Als gasförmige Reaktionsprodukte werden wenig Äthylen, hauptsächlich aber Äthan und  $H_2$  gebildet. Die Reduktion verläuft demnach zumindest teilweise wie folgt:



Das Auftreten von Äthan mag auf eine nebenher ablaufende Hydrierung des Äthylens oder auf einen radikalischen Zerfall eines als Zwischenprodukt gebildeten  $Ni(C_2H_5)_2$  zurückzuführen sein:



Die Ausbeuten an  $(TPP)_2Ni \cdot C_2H_4$  können auf 90-95 % gesteigert werden, wenn man von vornherein in mit Äthylen gesättigter Lösung arbeitet. Laut Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ist die Verbindung in Lösung monomer, d. h. es liegt wiederum ein Komplex des Nickels mit der Koordi-

nationszahl 3 vor [2]. Analog wurden folgende Verbindungen  $(R_3P)_2Ni \cdot C_2H_4$  hergestellt:

R	Ausbeute	Form
Äthyl	70 %	gelbes Öl
Cyclohexyl	92 %	gelbe Kristalle

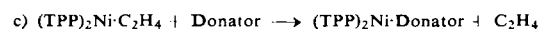
  

$R = -O \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ H_3CO \end{array}$	$O \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ H_3C_6 \end{array}$	$N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ H \end{array}$	$-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ H \end{array} O$
62 %	68 %	80 %	60 %

gelbe, gut kristallisierte Verbindungen

Das Äthylen wird bei der Einwirkung anderer Elektronendonatoren vom Nickel verdrängt. Durch volumetrische Bestimmung des Äthylens kann der Ablauf der Verdrängungsreaktionen verfolgt werden. In allen Fällen erhält man über 90 % an Äthylen.

Ausgehend vom  $(TPP)_2Ni \cdot C_2H_4$  lassen sich unter Äthylenabspaltung nach der allgemeinen Gleichung



z. B. folgende kristallisierte Verbindungen gewinnen:

$(TPP)_2Ni \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CHC_6H_5 \end{array}$	$(TPP)_2Ni \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CC_6H_5 \end{array}$	$(TPP)_2Ni \begin{array}{c} HCC_6H_5 \\   \\ H_5C_6CH \end{array}$
88 %, gelb-orange	86 %, gelb	83 %, dunkelrot
$C_6H_5$	$CH_3$	$CH_3$
C	C	C
$(TPP)_2Ni$	$(TPP)_2Ni$	$(TPP)_2Ni$
C	$\cdot C_6H_5$	C
$C_6H_5$	$CH_3$	$CH_3$
60 %, gelb	90 %, gelb, kristallisiert mit 1 Benzol	

