

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. Liidering, *ibid.* 30, 605 (1959).

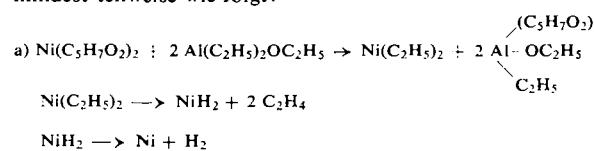
ZUSCHRIFTEN

Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen und analoge Komplexe

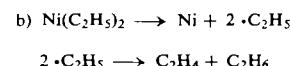
Von Priv.-Doz. Dr. G. Wilke und Dipl.-Chem. G. Herrmann

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 $20^\circ C$ in etwa 75 % Ausbeute das Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen, $(TPP)_2NiC_2H_2$, in Form gelber Kristalle [1]. Als gasförmige Reaktionsprodukte werden wenig Äthylen, hauptsächlich aber Äthan und H_2 gebildet. Die Reduktion verläuft demnach zu- mindest teilweise wie folgt:



Das Auftreten von Äthan mag auf eine nebenher ablaufende Hydrierung des Äthylens oder auf einen radikalischen Zerfall eines als Zwischenprodukt gebildeten $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 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-

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 Metallauflagen 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. Charlott* 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.

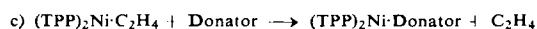
Ein eingegangen am 19. Februar 1962 [A 217]

- [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.

nationszahl 3 vor [2]. Analog wurden folgende Verbindungen (P_2 , P_3 , $Ni_2C_6H_5$) erhalten:

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:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\ \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ 88 %, gelb-orange	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\ \\ \text{CC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 86 %, gelb	$\begin{array}{c} \text{HCC}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\ \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 83 %, dunkelrot
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 60 %, gelb	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 90 %, gelb, kristallisiert mit 1 Benzol	

