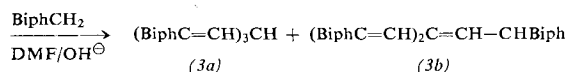
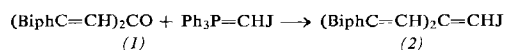


Tris-(biphenylvinyl)-methan [1]

Von Prof. Dr. Richard Kuhn und Dr. Herbert Fischer

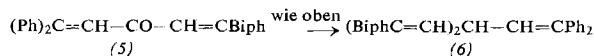
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Bis-biphenyl-pentadienon (1) setzt sich mit Triphenylphosphin-jodmethylid zur Jodmethylen-Verbindung (2) um (ocker gelbe, verfilzte Nadeln, Fp = 152–153 °C). (2) konnte in Dimethylformamid mit Fluoren in Gegenwart von Natronlauge zu einem in farblosen Prismen kristallisierenden Kohlenwasserstoff kondensiert werden; Fp = 235–237 °C (Zers.), Molgewicht 540. Es handelt sich um das Tris-(biphenylvinyl)-methan (3a), das nach dem UV-Spektrum etwas durch das Doppelbindungsisomere (3b) verunreinigt ist [2]. Der neue Kohlenwasserstoff ist etwa 300-mal stärker sauer als das in der 3. Mitteilung [1] beschriebene Bis-biphenyl-pentadien (4) (pK in Aceton/Pyridin 1:1 für (3): 6,2, für (4): 8,8). Das Anion von (3a) absorbiert bei 645 mμ ($\epsilon = 10^5$), also nur wenig längerwellig als das Anion von (4) ($\lambda_{\max} = 633$ mμ). Die hohe Acidität des Kohlenwasserstoffs und die Absorptionsbande des Anions entsprechen den Vorhersagen der MO-Theorie [3] (Delokalisierungsenergie für (4): 2,22 β, Delokalisierungsenergie für (3): 2,50 β; berechnete Absorptionsbande für das Anion von (3a): ca. 630 mμ).

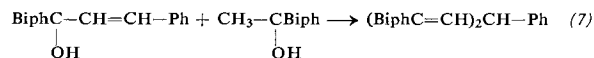


Analog gelang die Darstellung des 1.1.5.5-Bis-biphenyl-3-(diphenylvinyl)-pentadiens (6) aus 1.1-Diphenyl-5.5-bi-

phenyl-pentadienon (5). Außer (6) sind zwei Doppelbindungs-isomere Formen möglich, von denen eine auch cis-trans-Isomerie erwarten läßt. Das Anion von (6) absorbiert bei 676 mμ.



1.1.5.5-Bis-biphenyl-3-phenyl-pentadien (7) (dargestellt durch Kondensation von Styrylfluorenol und Methylfluorenol nach der Methode von Wawzonek [4,1]; farblose Stäbchen [5], Fp = 192–193 °C) ist mindestens 100-mal schwächer sauer als das Pentadien (4) (pK von (7) in Aceton/Pyridin 1:1 ca. 11). Sein Anion absorbiert bei 686 mμ ($\epsilon = 82 \cdot 10^3$).



Der Kohlenwasserstoff (3a) ist ein Analogon des Tris-(β,β-diphenylvinyl)-methans, das erst mit Phenyl-isopropyl-kalium ins Anion überführt werden konnte [6].

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 639]

[1] 4. Mitteilung über hochacide Kohlenwasserstoffe; 3. Mitteilung: R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[2] Ausgehend von Bis-(biphenyl)-pentadien und Biphenylvinylbromid sind (3a) und (3b) erhalten worden: Fp (Zers.) = 268–270 °C bzw. 229–230 °C; λ_{\max} in Tetrahydrofuran = 319 mμ ($\epsilon = 53 \cdot 10^3$) bzw. 342 mμ ($\epsilon = 35 \cdot 10^3$). Beide geben das gleiche Anion. R. Kuhn u. D. Rewicki, Tetrahedron Letters, im Druck.

[3] J. N. Murrell u. H. Fischer, in Vorbereitung.

[4] S. Wawzonek u. E. Dufek, J. Amer. chem. Soc. 78, 3530 (1956).

[5] Beim Ozonabbau wurden 1,4 Moläquivalente Fluorenol und etwas Phenyllessigsäure erhalten.

[6] G. Wittig u. H. Kosack, Liebigs Ann. Chem. 529, 167 (1937).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Comité International de Thermodynamique et Cinétique Electrochimiques (CITCE)

14. Tagung vom 9. bis 24. August 1963 in Moskau

Das Hauptthema der Tagung „Grundlegende Probleme der elektrochemischen Vorgänge an Phasengrenzflächen“ wurde in mehr als 30 Vorträgen behandelt.

Theorie des Elektronenübergangs

Einen Überblick über die Theorie des Elektronenübergangs in Lösungen gaben W. G. Lewitsch und R. R. Dogonadse (Moskau). Durch diese Theorie soll der Elektronenübergang zwischen gelösten Ionen untereinander oder zwischen Ionen und Elektrode, also die Durchtrittsreaktion, auf quantenmechanischer Grundlage vollständig erfaßt und beschrieben werden.

Die experimentelle Untersuchung von Redoxreaktionen in polaren Lösungsmitteln (Elektronenaustauschreaktionen im Inneren der Lösung oder die Entladung verschiedener Ionen an der Elektrode) hat bewiesen, daß die Schwankungserscheinungen des Mediums die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs wesentlich beeinflussen. Lewitsch teilt die Reaktionen in drei Klassen ein: 1. Reaktionen, in denen chemische

Bindungen gebildet oder aufgespalten oder auch nur beträchtlich gelockert werden, z.B. Elektrodenreaktionen, die über einen Adsorptionszustand verlaufen, etwa die Reaktion $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{hydr}} + \text{e}^-$; 2. Reaktionen, in denen nur eine geringfügige Veränderung in der inneren Koordinationssphäre auftritt, und als ihr Extremfall die Reaktionen der Klasse 3, bei denen sich diese Sphäre überhaupt nicht mehr verändert.

Lewitsch geht von der Annahme aus, daß das Lösungsmittel als eine Gruppierung von harmonisch um feste Gleichgewichtslagen schwingenden Atomen aufgefaßt werden kann. Auf Grund dieses Ansatzes ergibt sich, daß bei genügend hohen Temperaturen die Aktivierungsenergie des Elektronenübergangs temperaturabhängig ist. Es ergibt sich ferner, daß sich für den Fall, daß „ein reiner Elektronenübergang“ unwahrscheinlich ist, die Elektronenterme überlappen. Deshalb sollte der Elektronenübergang als ein nicht-adiabatischer (im quantenmechanischen Sinne) Sprung von einem Term zu einem anderen angesehen werden. Wenn die Austauschwahrscheinlichkeit dagegen groß ist, ist ein Überlappen der Terme unmöglich (Resonanz-Abstoßung). In diesem Fall sollte der Elektronenaustausch als ein adiabatischer Übergang des Sy-

stems von einem Potentialwall zum anderen betrachtet werden, wobei sich das System jeweils stets auf dem niedrigeren Term befindet.

Aus früheren Arbeiten und aus dem Vortrag von S. G. Christov (Sofia) ging allerdings hervor, daß, wie am Beispiel der Entladung von Protonen und Deuteronen am Quecksilber gezeigt wurde, Tunneleffekte eine nicht unbedeutende Rolle bei der Durchtrittsreaktion spielen. Man muß deshalb für die Behandlung von Elektronendurchtrittsreaktionen Modellvorstellungen benutzen, wie sie in der Elektronentheorie der kondensierten Phase und in der Spektroskopie für Übergänge von Elektronen zwischen verschiedenen Quantenzuständen entwickelt worden sind.

Für den Elektronenaustausch in einem solchen Modell postulierte H. Gerischer (München), daß Übergänge auf gleichem Energieniveau die größte Wahrscheinlichkeit haben und daß die Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Energiedifferenz rasch abnimmt, wobei die Lage der Energieterne im Elektrolyt aus dem Franck-Condon-Prinzip abgeleitet werden kann. Zwischen den Elektronenzuständen von Elektrode und Redoxelektrolyt soll dabei nur eine geringe Wechselwirkung bestehen. Nach diesem Bild weist der Elektronenübergang bei Metallen ein ausgeprägtes Maximum auf der Höhe des Fermi-Niveaus auf. Bei Halbleitern findet dagegen ein bevorzugter Übergang entweder an der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes oder an der oberen Kante des Valenzbandes statt. Das hängt von der gegenseitigen Lage der Terme in Elektrode und Elektrolyt ab.

Das Hauptproblem bleibt aber, eine Theorie für den Elektronenübergang aufzustellen, die den Einfluß des starken elektrischen Feldes der Doppelschicht auf die Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges und die Adsorption der reagierenden Partikel an der Elektrode berücksichtigt.

Adsorption, Inhibitoren

Zum Einfluß der Adsorption auf die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen nahm A. N. Frumkin (Moskau) Stellung. Die meisten quantitativen Daten über die Adsorption wurden bisher an der Quecksilber-Tropfelektrode gewonnen. Die Oberflächenbedeckung wurde aus der Abnahme der Doppelschichtkapazität, aus Elektrokapazitätskurven oder mit Hilfe der Ilcovich-Gleichung unter der Annahme irreversibler Adsorption berechnet. Aus dem Adsorptionsverhalten neutraler organischer Molekeln ergab sich, daß die Inhibitorwirkung solcher Molekeln proportional dem Bedeckungsgrad Θ der Oberfläche ist, der seinerseits als proportional zur adsorbierten Menge angenommen wird. Das ist nur annähernd richtig, denn der Platzbedarf pro Molekel wird mit steigendem Bedeckungsgrad geringer. Dieses Konzept einer Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und unbedeckter Oberfläche muß bei Annäherung an die vollständige Bedeckung fallengelassen werden. In diesem Fall ist es wohl schon sinnlos, von unbedeckter Oberfläche zu sprechen. Wenn man die Möglichkeit einer gewissen Umordnung der Molekeln, z.B. von Kohlenwasserstoffketten, mit zunehmender Bedeckung betrachtet, sollte man annehmen, daß bei Γ -Werten (Γ = Zahl der besetzten Plätze) in der Nähe des Grenzwertes Γ_{∞} (Zahl der verfügbaren Plätze) die Oberfläche stets vollständig bedeckt ist, so daß sich nicht die Bedeckung, sondern die mittlere Schichtdicke mit Γ ändert. In diesem Fall ist es für den Ablauf einer Reaktion notwendig, daß in der Adsorptionsschicht ein so großes Loch gebildet wird, daß die reagierende Partikel im Übergangszustand am Metall adsorbiert werden kann. Der Grad der Inhibition ist dann durch die Arbeit w bestimmt, die aufgewendet werden muß, um eine solche Pore zu bilden. Damit sollte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu $(1-\Theta)$ proportional sein, sondern zu $\exp(-Nw/RT)$.

Der Grad der Inhibition hängt auf diese Weise wesentlich von der Natur der reagierenden Partikel ab. Dies kann für die beträchtliche Abnahme der Inhibitionswirkung von neutralen oder positiv geladenen organischen Molekeln bei der Re-

duktion anorganischer Kationen in Gegenwart von Halogenid-Ionen verantwortlich sein. Komplexbildung vermindert die Hydratation und erhöht die „Löslichkeit“ der reagierenden Partikel in der Oberflächenschicht.

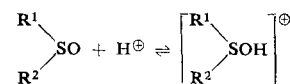
Wie M. A. Loschkarew et al. (Dnjepropetrowsk) zeigten, wirken sich oberflächenaktive Zusätze anionischen Charakters anders aus, was aus der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Inhibitor und reagierender Partikel verständlich wird. Wenn die Potentiale in der Nähe des Adsorptionsmaximums der oberflächenaktiven Substanz liegen, tritt in den Strom-Spannungs-Kurven ein Grenzstrom auf, der in einem gewissen Potentialbereich vom Potential praktisch unabhängig ist (Loschkarew-Effekt). Der langsamste Schritt ist hierbei die Durchdringung der Inhibitorschicht.

Die Adsorption organischer Ionen beeinflusst die Elektrodenkinetik auch noch durch eine Veränderung der Ladungsverteilung in der elektrischen Doppelschicht. Bei Reaktionen, an denen Inhibitor-Ionen teilnehmen, beobachtet man die stärkste Inhibitionswirkung, wenn das Vorzeichen der Ladung des reagierenden Teilchens mit dem des Inhibitors übereinstimmt. Die Hypothese, daß Reaktionen, bei denen die Durchtrittsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, nicht durch adsorbierte organische Molekeln inhibiert werden, wurde am Beispiel der Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ widerlegt.

Das Elektrodenmetall ist von großem Einfluß auf die Wirkung der Inhibitoren. Die meist am Quecksilber gewonnenen Erkenntnisse lassen sich nur mit größter Vorsicht auf andere Metalle übertragen. Nicht einmal die Ergebnisse der Elektrokapazitätsmessungen bei der Inhibition am flüssigen Gallium und am Quecksilber stimmten überein.

An Eisen in Schwefelsäure wird z. B. Hexylalkohol überhaupt nicht adsorbiert, während er an Quecksilber stark inhibierend wirkt. Bei Kobalt erhöht Hexylalkohol die Wasserstoff-Überspannung. In der klassischen Sprache der Kolloidchemie könnte man sagen, daß Eisen das am stärksten hydrophile aller untersuchten Metalle ist, während Quecksilber am stärksten hydrophob ist, denn in wäßrigen Lösungen handelt es sich immer um eine Konkurrenz in der Sorption zwischen Wassermolekeln und Inhibitoren. Es wäre daher wichtig, die freie Energie der Benetzung von reinen Metalloberflächen durch Wasser zu kennen.

Eine Konkurrenz bei der Sorption tritt auch zwischen anderen Dipolen und Ionen ein. Am Beispiel von organischen Sulfoxyden, die wirksame Korrosionsinhibitoren sind, erläuterten Z. Ostrowski (Gleiwitz) sowie H. A. Brune und H. Fischer (Karlsruhe) diese Konkurrenz mit Hilfe der Potentialabhängigkeit der Doppelschichtimpedanz. Diese Sulfoxyde stehen in wäßrigen Lösungen mit ihren Sulfoxonium-Ionen gemäß



im Gleichgewicht. Die Aciditätskonstante des Dihexylsulfoxonium-Ions schätzten die Vortr. aus vorläufigen UV-spektroskopischen Messungen auf $K_a \approx 10$. (Trichloressigsäure: $K = 1,2$). Aus der Messung der Doppelschichtkapazität ergibt sich, daß wegen dieser hohen Aciditätskonstante in 0,1 N HCl bevorzugt die Sulfoxyd-Molekeln am Quecksilber adsorbiert werden. Es ergibt sich eine Kapazität/Potential-Kurve in Form eines einfachen Troges.

In 6 N HCl konkurrieren die Sulfoxonium-Ionen mit den Sulfoxyd-Molekeln, und man beobachtet Doppeltrogkurven. Der positive Trog der Kapazität/Potential-Kurve wird durch adsorbierte Paare von Sulfoxonium- und Chlorid-Ionen verursacht. Der Buckel zwischen den beiden Trögen ist nicht frequenzabhängig. Er zeigt den Übergang des Sulfoxonium-Ions von der sekundären Adsorption des Ionenpaares in den Zustand der primären Adsorption bei negativeren Potentialen an. Der zweite Trog entsteht – wie polarographische Messungen ergaben – durch die kombinierte Wirkung von Sulfoxonium-Ionen und ihren Reduktionsprodukten, den Sulfoxyden.

B. B. Damaskin (Moskau) untersuchte ebenfalls die Adsorption von Inhibitoren und ihren Einfluß auf die differentielle Doppelschicht-Kapazität am Quecksilber. Unter Anwendung der Frumkin-Isotherme

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta)$$

lassen sich die Kurven mit $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ quantitativ deuten, und es gelingt, den Bedeckungsgrad Θ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und von der Inhibitor-Konzentration zu berechnen. Auch bei der Adsorption von Pyridin und Anilin an Quecksilber beobachtet man in der Kapazität/Potential-Kurve zwei Maxima, doch wird hier das anodische Maximum als Folge einer Orientierungsänderung der adsorbierten Molekeln beim Übergang zu negativeren Potentialen gedeutet. Bei positiven Potentialen soll der Pyridin- oder der Benzolring infolge der Wechselwirkung des π -Elektronensystems mit den positiven Ladungen des Quecksilbers nicht mehr senkrecht, sondern parallel zur Oberfläche stehen.

R. Parsons (Bristol) beschäftigte sich mit der Deutung von Adsorptionsisothermen bei Elektrodenprozessen, wobei er auf das abweichende Verhalten gegenüber der Adsorption an der Phasengrenze Gas/Metall hinwies. Da das variable Potential der Elektrode die Adsorptionsisotherme beeinflusst, empfiehlt Vortr. die Aufnahme von Isothermen bei konstanter Aufladung. Am günstigsten ist dabei die Deutung von Kapazitäts/Konzentrations-Kurven.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Adsorption an Quecksilber nicht lokalisiert ist. In diesem Zusammenhang verdient der Hinweis von *Frumkin* Beachtung, daß die häufig für die Beschreibung der Adsorption an Quecksilber verwendete Temkin-Isotherme von *Temkin* ursprünglich für die Interpretation der Reaktionskinetik für den Fall einer Adsorption an einer gleichmäßig inhomogenen Platinoberfläche abgeleitet worden war. Dabei war angenommen worden, daß die Änderung der Aktivierungsenergie einem bestimmten Anteil der Adsorptionsenergie entspricht. Das ist auch von Interesse bei der Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei Brennstoffzellen.

Elektrische Doppelschicht

W. S. Krylow (Moskau) schlug ein neues Modell für die elektrische Doppelschicht vor. Dieses Modell ist eine Verallgemeinerung der Modellvorstellungen, die von *O. A. Esin*, *B. V. Erschler* und *D. S. Grahame* entwickelt worden sind und die den Einfluß einer diskreten Verteilung adsorbierter Ladungen berücksichtigen. Wesentlich an dem neuen Modell ist die Tatsache, daß die Gesamtladung des diffusen Teiles der Doppelschicht mit Hilfe der statistischen Theorie der Korrelationsfunktionen berücksichtigt wurde. Die Durchrechnung ergibt theoretische Ausdrücke für die experimentell bestimmbar Größen der differentiellen Kapazität, der Adsorptionsisotherme oder des „Mikropotentials“.

Auch *H. D. Hurwitz*, *A. Sanfeld* und *A. Steinchen-Sanfeld* (Brüssel) gelangten durch thermodynamische Ansätze, die die elektrochemischen Potentiale in polarisierten Systemen beschreiben, zu Verteilungsfunktionen für die geladenen Teilchen im diffusen Teil der Doppelschicht. Sie erhalten damit ebenfalls Aussagen über Ladungsdichte und differentielle Kapazität dieses diffusen Teils.

A. Vincenz-Chodkowska und *Z. Grabowski* (Warschau) gaben ein weiteres Beispiel für den Einfluß des starken elektrischen Feldes der Doppelschicht auf das Reaktionsprodukt bei der kathodischen Reduktion organischer Substanzen. Bei der Reduktion des Benzils in saurem oder neutralem Medium entstehen cis- und trans-Stilbendiol in einem Verhältnis, das stark vom vorgegebenen Elektrodenpotential abhängt. Diese Variation wird auf die mehr oder weniger große Beschleunigung der sekundären Isomerisierung der zunächst entstehenden trans-Verbindung unter dem polarisierenden Einfluß des variablen elektrischen Feldes zurückgeführt.

R. Kaischew et al. (Sofia) untersuchten an Einkristallkugeln mit einer Impulsmethode das Problem der Keimbildung bei der Elektrokristallisation. Quecksilber wird an Platin bevorzugt im Gebiet der $\langle 111 \rangle$ -Pole abgeschieden, während die $\langle 100 \rangle$ -Pole freibleiben. Das wird dadurch erklärt, daß die das Platin normalerweise bedeckende Sauerstoffsorptionschicht auf den Oktaederflächen weniger dicht ist. Dafür sprechen die unterschiedlichen Befunde bei vorheriger Oxydation oder Reduktion des Platins. Auch bei Eisen ist die Dichte des Niederschlages von den kristallographischen Zonen der Platinunterlage abhängig. Die Keimbildungsgeschwindigkeit läßt sich durch die Volmersche Gleichung befriedigend beschreiben. Die Orientierung elektrolytisch abgeschiedener Metalle hängt von der Überspannung während der Abscheidung, d. h. von der Übersättigung, ab. Meist wird sonst die Stromdichte als ein Maß für die Übersättigung genommen. Textur in den Niederschlägen tritt auf, wenn die Bildungsarbeit für den zweidimensionalen Keim für eine Netzebene kleiner als für andere ist.

Die Einebnung der Oberfläche bei der Abscheidung (Bäder mit Mikrostrom) beruht darauf, daß der zugesetzte Inhibitor bevorzugt an den Spitzen adsorbiert wird. Dies wurde von *S. S. Kruglikow* et al. (Moskau) am Beispiel des Nickels bei Zusatz von Cumarin oder Thioharnstoff unter Verwendung der rotierenden Scheibe bestätigt.

Korrosion

Die rotierende Scheibe kann mit Vorteil auch bei Korrosionsuntersuchungen eingesetzt werden, wie *E. Heitz* (Frankfurt/M.) zeigte. Es empfiehlt sich, größere Scheiben zu verwenden, die eine genauere gravimetrische Bestimmung der Korrosionsrate ermöglichen. Dazu ist es jedoch notwendig, die Metallscheibe (ca. 30 mm \varnothing) mit einer Glasachse zu versehen. Es konnte gezeigt werden, daß eine solche nicht-reagierende Zone im Zentrum der Scheibe das System nicht stört, solange ihre Fläche nicht mehr als 10 % der Scheibenoberfläche beträgt. — Die Transportverhältnisse gehorchen einer modifizierten Lewitsch-Gleichung; damit und durch mikroskopische Prüfung der Oberflächenrauigkeit nach der Korrosion ist erwiesen, daß der Transport über die Fläche konstant ist und durch die Achse nicht gestört wird.

I. L. Rosenfeld (Moskau) befaßte sich mit der Dampfphasen-Inhibition als Schutz gegen atmosphärische Korrosion. Bisher ist die Dampfphasen-Inhibition am besten bei Eisenlegierungen untersucht. *Rosenfeld* konnte nachweisen, daß die flüchtigen Inhibitoren die Korrosion hauptsächlich dadurch verhindern, daß sie die Kinetik der für die Korrosion verantwortlichen elektrochemischen Reaktion verändern. Ein spezieller Hinweis dafür ist die beträchtliche Verschiebung des stationären Potentials von Stahl, der der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt ist, nach positiveren Werten.

Diese Theorie und praktische Erfahrungen ermöglichen Voraussagen über den zweckmäßigsten chemischen Aufbau der erforderlichen Inhibitoren. So gelingt es, Inhibitoren auszuwählen, bei denen die Passivierung nicht durch eine Verzögerung der anodischen Teilreaktion, sondern durch eine starke Beschleunigung der kathodischen Teilreaktion erreicht wird. Ein solcher Mechanismus erfordert allerdings eine genügend rasche Reduktion des Inhibitors im neutralen Milieu. Dazu ist eine leicht reduzierbare Nitrogruppe in der Inhibitor-Molekel erforderlich. Das läßt sich bei Nitrogruppen am Benzolring erreichen, in deren Nachbarschaft sich elektrophile Gruppen befinden, z. B. beim Cyclohexamethylenimmonium-3,5-dinitrobenzoat. In erster Linie sollen die undissoziierten Molekeln reduziert werden, da „der Stickstoff der einen Nitrogruppe durch die elektrophilen Eigenschaften der anderen Nitrogruppe und der Carboxylgruppe eine hohe positive Ladung trägt“. Die COO^- -Gruppe des Dinitrobenzoat-Ions dient hauptsächlich zur Bildung einer starken Bindung zwischen diesem Anion und dem zu schützenden Eisen.

Die Schwierigkeiten bei der Beurteilung derartiger flüchtiger Dampfphasen-Inhibitoren in bezug auf ihre Schutzwirkung bei der Korrosion liegen darin, daß übliche elektrochemische Meßanordnungen naturgemäß nicht brauchbar sind. Die Untersuchungen von *I. L. Rosenfeld* haben die elektrochemischen Messungen am besten an die natürlichen Korrosionsbedingungen angepaßt.

I. Mindowicz und *B. Puchalska* (Danzig) benutzten eine „adsorptive Mikroelektrode“. Sie besteht aus einer Metallelektrode mit kleiner Oberfläche, die vollständig mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen ist. Die Elektrode ist über diesen Flüssigkeitsfilm und einen Stromschlüssel mit einer Vergleichselektrode verbunden. Der dampfförmige Inhibitor wird vom Flüssigkeitsfilm sorbiert und gelangt zur Elektrode, deren Potential sich dadurch ändert. Die adsorptive Mikroelektrode erlaubt es, die Gegenwart, die Identität und die Konzentration aller potentialaktiven Substanzen festzustellen, unabhängig davon, ob sie im leitenden oder nichtleitenden Medium auftreten. Es sollen sich damit auch Spuren von Gasen in der Atmosphäre ermitteln lassen, die mit anderen Methoden nicht aufgefunden werden.

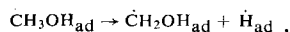
Brennstoffzellen

Gegenstand vieler Untersuchungen ist die anodische Oxydation von Methanol sowohl in alkalischem als auch in saurem Milieu. *W. S. Bagotzki* (Moskau) untersuchte die Oxydation von Methanol und auch von höheren und mehrwertigen Alkoholen in 1 N H₂SO₄ mit einer rotierenden Scheibe aus glattem Platin. Unabhängig von der Natur der zu oxydierenden Substanz fand er drei definierte Potentialbereiche, in denen der Strom nach Durchlaufen eines Maximums abfällt, nämlich $\varphi_r = 0,55-0,8$ V, $\varphi_r = 0,9-1,1$ V und $\varphi_r = 1,3-1,6$ V (gegen H₂-Elektrode in der gleichen Lösung). Diese Bereiche entsprechen drei Formen des sorbierten Sauerstoffs an Platin, deren Bindungsenergien sich unterscheiden.

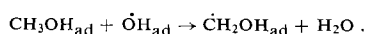
Bei allen Potentialen ist die Geschwindigkeit der Methanol-Oxydation proportional dem Logarithmus der Alkoholkonzentration im Elektrolyt. Bei hohen Konzentrationen tritt ein Grenzwert auf. Diese Beziehung zeigt deutlich, daß es die adsorbierten Molekeln sind, die oxydiert werden und deren Konzentration wiederum von der Gesamtkonzentration im Elektrolyt abhängt. In dem der Oxydation entsprechenden Potentialbereich nimmt die Bedeckung der Elektrodenoberfläche an Methanol ab.

Im gesamten pH-Bereich verschieben sich die Oxydationsbereiche um 59 mV pro pH-Einheit gegenüber der reversiblen Wasserstoff-Elektrode.

Aus dem Verhalten der Carbonsäuren bei verschiedenen pH-Werten soll sich ergeben, daß die Anionen oxydiert werden. Nach *Bagotzki* ist der erste Schritt der Methanol-Oxydation ein chemischer und nicht ein elektrochemischer, wie u. a. von *Schlygin* (Wladiwostok) bisher angenommen wurde. Er wird in dieser Ansicht von *Frumkin* unterstützt. Der erste Schritt wäre also so zu formulieren:



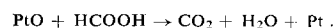
Bei positiveren Potentialen verläuft die Oxydation über OH-Radikale nach:



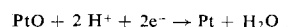
Während also sorbierter Sauerstoff in bestimmten Potentialbereichen die elektrochemische Oxydation inhibiert, wirken adsorbierte OH-Radikale als Oxydationsmittel, wobei *Bagotzki* offenlassen muß, ob es sich tatsächlich um OH-Radikale handelt oder um andere aktive Formen sorbierten Sauerstoffs.

Auch *J. E. Oxley* et al. (New York) schlossen auf Grund ihrer Messungen der Zeitabhängigkeit des Ruhepotentials von anodisch bis 1,4 V vorpolarisierten platinieren Platinen Elektroden

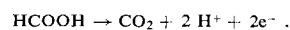
in Gegenwart von Methanol in 5 N H₂SO₄, daß alle Oxydationsschritte über eine Dehydrierung verlaufen können. In Gegenwart von Ameisensäure soll sich die Depolarisation des mit „Oxyd“ bedeckten Platins wie folgt abspielen: Die Depolarisation wird durch eine chemische Reaktion eingeleitet:



Von einem Potential von 0,8 V an kann das „Oxyd“ kathodisch reduziert werden nach:



Dieser Reaktion parallel verläuft die anodische Teilreaktion:



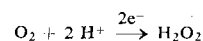
bis alles „Oxyd“ reduziert ist. Das insgesamt entwickelte CO₂ entspricht der Bedeckung des Platins mit Sauerstoff.

Die Oxydationsgeschwindigkeit von Methanol ist naturgemäß stark vom Elektrodenmaterial abhängig. Nach *M. W. Breiter* (Schenectady, N.Y., USA) nimmt in Perchlorsäure der maximale Strom beim anodischen Durchgang nach der Dreiecksspannungsmethode beträchtlich in der Reihenfolge Pt > Pd > Rh > Ir ab, wobei die Methanol-Konzentration stets gleich war. An Gold beobachtete Votr. keine Methanol-Oxydation.

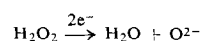
Im Zusammenhang mit Elektroden für Brennstoffzellen dürfen die Untersuchungen von *B. Baranowski* und *Z. Szklarska-Smialowska* (Warschau) von Interesse sein. Votr. beobachteten beim System Nickel/Wasserstoff ein ähnliches elektrochemisches Verhalten, wie man es vom System Palladium/Wasserstoff kennt. Es treten zwei Phasen, α und β , mit einem Atomverhältnis von H:Ni von etwa 0,03 bzw. 0,6 auf. Im Koexistenzgebiet beider Phasen ändert sich das Potential nicht mit dem Wasserstoff-Gehalt. Das Potential von NiH_{0,4} ist um 130 mV negativer als das der Normalwasserstoffelektrode. Dieses Auftreten von Hydriden beim Beladen von Nickel mit Wasserstoff dürfte auch für die bei der elektrolytischen Abscheidung von Nickel erscheinenden Eigenspannungen von Interesse sein.

In zunehmendem Maße wenden sich die Untersuchungen auch dem Problem der Sauerstoff-Reduktion zu. *L. Müller* und *L. N. Nekrassow* (Moskau) benutzten die rotierende Scheibe mit Ring zur Untersuchung dieser Reaktion. Läuft an der Scheibenelektrode die Reaktion $\text{A} + n\text{B} \xrightarrow{\text{e}^-} \text{B}^*$ ab, in deren Verlauf sich also das instabile Zwischenprodukt B* bildet, dann wandelt sich ein Teil dieses Zwischenproduktes B* später in das stabile Endprodukt C mit einer charakteristischen Geschwindigkeitskonstante k_m um. Ein anderer Teil wird durch den Flüssigkeitsstrom zum Ring transportiert, der ein anderes Potential als die Scheibe aufweist, und kann dort z. B. wieder zum Ausgangsprodukt A oxydiert werden. So läßt sich ein Polarogramm der Substanz B* gewinnen, die in der Lösung in genügender Entfernung von der Elektrode nicht mehr vorhanden ist. Legt man an den Ring ein Potential an, bei dem A und C nicht reagieren können, dann deutet allein ein Strom am Ring auf ein solches instabiles Zwischenprodukt hin.

Aus diesen Messungen wird abgeleitet, daß die Reduktion von O₂ an glattem Platin sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium in zwei Teilschritten nach einem 4-Elektronen-Mechanismus unter Bildung von H₂O₂ als Zwischenprodukt abläuft. Der erste Teilschritt

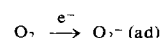


verläuft in alkalischen Lösungen reversibel und in sauren irreversibel. Der zweite Teilschritt



ist in beiden Fällen irreversibel.

E. Yeager et al. (Cleveland, Ohio, USA), die die Sauerstoff-Reduktion an pyrolytischem Kohlenstoff und poröser Elektrodenkohle in Alkalien untersuchten, gelangten zu der Hypothese, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein 1-Elektronen-Prozeß ist:



Dieses radikalische Zwischenprodukt, das erst die Vorstufe der Peroxybildung ist, bleibt wahrscheinlich an der Elektrodenoberfläche adsorbiert.

Der Gedanke, poröse Elektrodenkohle als Gerüst für Sauerstoff-Elektroden in Brennstoffzellen zu verwenden, muß überprüft werden. Nach *H. Binder, G. Sandstede* et al. (Frankfurt/M.) liefert graphitierte Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g in 4,5 N H₂SO₄ bei 100 °C und einem Potential von 900 mV (gegen HE in gleicher Lösung), also unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials, noch nach Stunden einen anodischen Strom von 1 mA/cm². Bei 1100 mV betrug die Stromdichte noch nach einem Kohlenstoff-Ver-

brauch von 5 % 4 mA/cm². Ein ähnliches Verhalten wurde in 6,5 N KOH und in konzentrierter H₂SO₄ oder H₃PO₄ beobachtet. In Säuren verläuft die Reaktion unter Kohlendioxid-Entwicklung, wofür 80 % der Elektrizitätsmenge verbraucht werden. Daneben wird von 20 % der Elektrizitätsmenge eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung gebildet, bei der es sich sehr wahrscheinlich z. T. um Graphitoxyd handelt. Ein kleiner Teil der Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung ist reduzierbar. Da diese Menge unabhängig vom Oxydationsgrad der Kohle ist, wird sie als Oxyddeckschicht angesehen. Bei homogener Verteilung der „Oxyde“ trüge jedes dritte Kohlenstoffatom formal eine Ladung.

[VB 764]

Massenspektroskopische Untersuchungen anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen

P. Goldfinger, Brüssel (Belgien)

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 7. November 1963

Die Verdampfungsgleichgewichte zahlreicher anorganischer Stoffe wurden in den letzten zehn Jahren massenspektroskopisch untersucht [1].

Aus einer wenige ml großen Knudsen-Zelle, in der sich ein Gleichgewicht fest(flüssig)/Gas einstellt, effundiert der zu untersuchende Dampf, aus dem ein dünner Molekularstrahl

ausgeblendet wird. Die Moleküle werden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers durch Elektronen veränderlicher Energie ionisiert, auf etwa 2000 Volt beschleunigt, in einem 60° Sektorinstrument (20 cm Krümmungsradius) magnetisch massen-analysiert und die Intensitäten mit einem Sekundärelektronenverstärker gemessen. Aus der Masse der Ionen, ihrer Isotopenverteilung und dem Appearance Potential wird die qualitative Zusammensetzung der Gasphase in der Knudsen-Zelle bestimmt; die quantitative Zusammensetzung und der absolute Druck werden aus den Ionen-Intensitäten, aus der gesamten effundierten Substanzmenge und aus den relativen Ionisationsquerschnitten [2] ermittelt.

Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus den Gleichgewichten (a) und (b) (M = Ca, Sr, Ba) konnte die lange strittige Dissoziationsenergie von S₂ und Se₂ [3] bestimmt werden. Die Ergebnisse können mit Hilfe der Gleichgewichte (r) bis (u) und anderweitigen Daten bestätigt werden. Aus den Gleichgewichten (f) bis (h) und (i) bis (l) ergibt sich die Dissoziationsenergie von SO [8].

[VB 765]

Tabelle 1. Bildungsenergien gasförmiger Verbindungen.

	Gleichgewicht	gebildete Verbindung	ΔH [kcal/Mol]	Lit.
a)	$2/3 \text{ MS}_f + 2 \text{ S}_2 \rightleftharpoons 2/3 \text{ M} + 4/3 \text{ S}_2$ [*]	S ₂	97,5 ± 4,5	[4]
b)	$\text{M} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S}$	MgS	< 55	[4]
c)		CaS	74 ± 4,5	[4]
d)		SrS	74 ± 4,5	[4]
e)		BaS	95 ± 4,5	[4]
f)	$\text{M} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{O}$	MgO	77 ± 5	[5]
g)		CaO	83 ± 5	[5]
h)		SrO	92 ± 5	[5]
i)	$\text{M} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{MO} + \text{S}$	CaO	84 ± 6	[4]
k)		SrO	92 ± 6	[4]
l)		BaO	130 ± 6	[4]
m)	$\text{BaS}_f + \text{BaS} \rightleftharpoons \text{Ba}_2\text{S}_2$	Ba ₂ S ₂	114 ± 5 [**]	[4]
n)	$\text{Se}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Se}$	Se ₂	75 ± 2	[6]
o)	$\text{MO}_f \rightleftharpoons \text{MO}$	GeO	157 ± 2,5	[7]
p)		SnO	127 ± 3	[7]
q)		PbO	91 ± 2	[7]
r)	$\text{MS}_f \rightleftharpoons \text{MS}$	SnS	111 ± 2,5	[7]
s)		PbS	79 ± 2,5	[7]
t)	$\text{MSe}_f \rightleftharpoons \text{MSe}$	SnSe	95 ± 1,5	[7]
u)		PbSe	71 ± 2,5	[7]
v)	$\text{MTe}_f \rightleftharpoons \text{MTe}$	GeTe	93 ± 2,5	[7]
w)		SnTe	80 ± 1,5	[7]

[*] Feste Stoffe sind mit dem Index „f“ bezeichnet, alle anderen sind gasförmig.

[**] Dissoziationsenergie Ba₂S₂ → 2 BaS.

[1] *M. G. Inghram u. J. Drowart*: High Temperature Technology. McGraw-Hill Inc., New York 1960; *P. Goldfinger*: Compound Semi-Conductors. Reinhold Publishing Corp., New York 1962; *J. Drowart u. P. Goldfinger*, Annual Rev. phys. Chem. 13, 459 (1962).

[2] *R. Colin*, Ind. chim. belge 26, 51 (1961).

Neues aus der Chemie der Verbindungen mit Urotropin-Struktur

H. Stetter, Aachen

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld,
am 9. Oktober 1963

Aus dem Äthylenketal des Acetessigsäure-methylesters und dem Monoäthylenketal des Acetylaceton wurde durch Claisen-Kondensation das Diketal des Nonan-2.4.6.8-tetraons (1) erhalten. Dieses ergab bei dem Versuch der Ketalspaltung (an Stelle des freien Tetraketons) infolge intramolekularer Aldol-Kondensation Orcacetophenon (2). Durch katalytische Hydrierung von (1) konnte das Diketal des 4.6-Dihydroxy-nonan-2.8-dions (3) glatt erhalten werden. Die Ketalspaltung mit verdünnten Säuren führte in ebenfalls glatter Reaktion zu dem erwarteten 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxa-adamantan (4), das in Form flüchtiger Kristalle von bemerkenswerter Hydrolysebeständigkeit isoliert wurde.

[3] *P. Goldfinger, W. Jeunehomme u. B. Rosen*, Nature (London) 138, 205 (1936).

[4] *R. Colin, P. Goldfinger u. M. Jeunehomme*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

[5] *G. Verhaegen, J. Drowart u. G. Exsteen*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

[6] *D. Detry*, Ind. chim. belge 28, 752 (1963).

[7] *R. Colin u. J. Drowart*, Technical Note Nr. 10, Contract AF 62 (052)–225 (1963); erhältlich durch ASTIA, Arlington Hall Station, Arlington 12, Virginia, USA.

[8] Diese Untersuchungen wurden teilweise von der Aeronautical Systems Division AFSF durch ihr europäisches Büro, Aerospace Research, United States Air Force, unterstützt.