

Hochdruckreaktionen von PF_3 mit den Tricarbonylen $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{L}_3 = 3 \text{NH}_3$; $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{L}_3 = \text{Mesitylen}$) liefern die kristallinen, äußerst flüchtigen Tris-(trifluorophosphin)-metall(0)-tricarbonyle, $\text{M}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$, mit cis-Stellung der drei PF_3 -Liganden im oktaedrischen Komplex.

Trifluorophosphin ist ein Ligand mit schwachen Donator-, jedoch gut ausgeprägten Akzeptoreigenschaften (Vergleich der C–O-Valenzfrequenzen von Molybdäntricarbonylen) und in seinem komplexchemischen Verhalten dem Kohlenoxyd ähnlich. Es scheint daher für die Stabilisierung extrem niedriger Oxydationsstufen von Übergangsmetallen besonders geeignet.

So entsteht bei der Einwirkung von 500–800 atm PF_3 (aus Zinkfluorid und Phosphortrichlorid dargestellt und nur durch Umkondensieren gereinigt) auf Dikobaltoctacarbonyl mit ca. 90 % Ausbeute das fast farblose, diamagnetische Hydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$, $K_p = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}/715 \text{ Torr}$. Die Verbindung bildet sich leicht, ist thermisch wesentlich stabiler als Kobaltcarbonylwasserstoff und beständig gegen Oxydationsmittel (Luftsauerstoff, MnO_2). Mit Kaliumamalgam bildet sie unter H_2 -Entwicklung das an trockener Luft stabile, ätherlösliche Salz $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]$. Tris-(trifluorophosphin)-carbonylkobaltat(-I) kann mit großvolumigen Kationen gefällt werden und ist der erste Komplex mit anionisch gebundenem Trifluorophosphin [69]. Das Kaliumsalz löst sich in Wasser, die Lösung reagiert neutral, und mit Mineralsäuren entsteht wieder das flüchtige Hydrid. Beim Übergang von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ zu $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^\ominus$ findet eine langwellige Verschiebung sowohl der C–O- als auch der P–F-Valenzfrequenzen statt.

Einfluß von Lösungsmittel-Kationen auf die thermodynamische Aktivität von FeCl_2 oder FeBr_2 in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogeniden

H. Kühnl, Gießen

Zur Ermittlung der thermodynamischen Aktivität von Eisen(II)-halogeniden in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalihalogeniden (Chloride, Bromide) wurde die EMK galvanischer Ketten des Typs

$\text{Fe} \mid \text{FeX}_2, \text{NaX}(\text{N}_1), \text{MX}_n(\text{N}_2) \mid \text{NaX}(\text{N}_3), \text{MX}_n(\text{N}_4), \text{X}_2 \text{ (1 atm)} \mid \text{Graphit}$
 $\text{X} = \text{Cl, Br; M} = \text{Cs, K, Li, Mg, Sr, Ba; N} = \text{Molenbruch; N}_1/\text{N}_2 = \text{N}_3/\text{N}_4$

gemessen. Aus den EMK-Werten wurden mit Hilfe des Nernstschen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten zwischen 815 und $920 \text{ }^\circ\text{C}$ für FeX_2 -Konzentrationen von 0,1 bis 10 Mol-% berechnet.

In Chlorid- wie in Bromidschmelzen nimmt der Aktivitätskoeffizient γ des FeX_2 zu, wenn steigende Mengen von Kationen mit kleinerem Ionenradius oder höherer Ladung zugesetzt werden; z. B. von 0,004 in KBr-Schmelze auf 1,34 in einer $\text{NaBr}/\text{MgBr}_2$ -Schmelze (Molverhältnis 1:1).

Definiert man das Kationenpotential I_K der Trägerschmelze durch $I_K = \sum_i \text{N}_i \cdot Z_i / r_i$ (N_i -Molenbruch des Alkali- oder Erdalkalihalogenids; Z_i = Ladung; r_i = Ionenradius) und trägt I_K gegen $\log \gamma_{\text{FeX}_2}$ oder die überschüssige freie Lösungsenthalpie $\Delta \bar{G}^*$ auf, so liegen für konstante Eisen-Konzentration die Meßpunkte für alle Kationen-Mischungen auf einer stetigen Kurve. $\Delta \bar{G}^*$ beträgt z. B. beim Durchlaufen der Kationenpotentiale 0,82 bis 2,12 für eine Eisen-Konzentration von 0,1 Mol-% in Chloridschmelzen –15,0 bis –0,59 kcal/Mol. In Bromidschmelzen sind die Lösungsenthalpien durchwegs um 3,2 bis 0,4 kcal/Mol positiver und liegen für die genannten Kationenpotentiale zwischen –11,8 und +0,62 kcal/Mol. Mit den Kationenpotenzen lassen sich die Aktivitäten für beliebige andere Halogenid-Mischungen interpolieren.

[69] Erscheint demnächst ausführlich in *Chem. Ber.*

Das System Ammoniumbromid/Ammoniak

W. Lindenberg (Vortr.) und W. Ilgner, Hamburg

Die erneute Untersuchung des Systems $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ zwischen ca. –78 und $+14 \text{ }^\circ\text{C}$ bei NH_3 -Dampfdrücken bis ca. 760 Torr ergab, daß von den in der Literatur erwähnten Verbindungen $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 1,5 \text{ NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ nur letztere als kristalline Phase auftritt. Außer dem Monoammin wurden die Verbindung $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3 \text{ NH}_3$ und das bisher nicht bekannte $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 4 \text{ NH}_3$ beobachtet, das inkongruent bei $-58,6 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt. Die Dampfdrücke der $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ -Phasen lassen sich näherungsweise gut durch die Augustsche Gleichung $\log p = A - B/T$ beschreiben. Die Konstanten haben für Monoammin, Triammin und Tetrammin sowie für gesättigte Lösungen $\text{NH}_4\text{Br} \cdot x_L \text{ NH}_3$ mit Triammin ($x_L = 5,6$ bis 7,55) und Tetrammin als Bodenkörper ($x_L = 7,55$ bis 13,2) die Werte: $A = 9,338; 10,044; 9,641; 7,522$ bzw. $7,796$ und $B = 1853,4; 1991,6; 1606,8; 1149,4$ bzw. $1210,9$.

Die aus eigenen Meßwerten ermittelte Zustandsfläche konnte bis zu einem NH_3 -Druck von 1500 Torr durch Daten von *Roozeboom* [70] zum Teil direkt, zum Teil durch Werte ergänzt werden, die graphisch an Hand seiner Messungen ermittelt wurden. Es ließ sich abschätzen, daß im System $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ neben dem von *Roozeboom* bei $+6,5 \text{ }^\circ\text{C}/72,5$ Mol-% NH_3 gefundenen ein weiterer eutektischer Punkt bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}/93$ Mol-% NH_3 liegt.

Zur Reaktion von Hydrazin und alkylsubstituierten Hydrazinen mit Pyrimidinen

F. Lingens (Vortr.) und Helga Schneider-Bernlöhr, Tübingen

[Vgl. *Angew. Chem.* 76, 378 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 379 (1964).]

^{206}Hg als Verzweigungsglied in der Uran-Radium-Zerfallsreihe

H.-J. Born, F. Lux (Vortr.) und G. Wolf, München

Nurmia, Kauranen et al. [71, 72] haben erstmals über eine Alpha-Verzweigung beim Zerfall des ^{210}Pb (RaD) auf Grund alpha-spektrometrischer Messungen berichtet. Als Verzweigungsverhältnis wird $1,7 \cdot 10^{-8}$ und als Halbwertszeit des Zerfalls ^{206}Hg 7,5 min angegeben. Vom Verzweigungsglied ^{206}Hg wurden allerdings nur sehr geringe, zur eingehenderen Charakterisierung nicht ausreichende Aktivitäten isoliert. Zur Bestätigung der beschriebenen Ergebnisse und zur weitergehenden Charakterisierung des ^{206}Hg wurden Versuche zur Gewinnung stärkerer Präparate dieses Nuklids durchgeführt.

Eine brauchbare Trennmethode mußte bei einem Zeitbedarf von höchstens 5 min einen Dekontaminationsfaktor von mindestens 108 für ^{210}Pb und ^{210}Bi (RaE), von 10^6 für ^{210}Po (RaF) und von 10^4 für ^{206}Tl (RaE') bringen. In Untersuchungen mit Leitisotopen wie ^{212}Pb , ^{207}Bi , ^{210}Po , ^{204}Tl und ^{203}Hg wurde ein kombiniertes Fällungsverfahren für die Abtrennung des ^{206}Hg ausgearbeitet. Trennungsgang: Filtration des schwach salpetersauren RaD-Präparates über HgO zur Abtrennung der Hauptmengen von RaE und RaF. Zusatz von Hg -Träger und 40 min Wartezeit für den Wiederanstieg der ^{206}Hg -Aktivität; Zusatz von Barium und Acetatpuffer, gemeinsame Fällung des RaD mit dem Ba als Chromat; in analoger Weise zwei weitere Bariumchromat-Fällungen; Zusatz von Bi-Träger, HCl und KCN (zur Maskierung des Hg), Fällung von BiPO_4 ; Zusatz von Bi-Rückhalte-

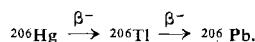
[70] *H. W. B. Roozeboom*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 4, 361 (1885).

[71] *M. Nurmia, P. Kauranen, M. Karras, A. Siivola, A. Isola, G. Graeffe u. A. Lyyjynen*, *Nature (London)* 190, 427 (1961).

[72] *P. Kauranen*, *Ann. Acad. Sci. fennicae*, Ser. A VI. Nr. 96 (1962).

träger, Füllung von Hg_2Cl_2 durch Reduktion mit $SnCl_2$, waschen mit 1N HCl und Alkohol/Äther; Messung. Zeitbedarf: 5 min. Erzielte Dekontaminationsfaktoren: ^{210}Pb : 10^{10} , ^{210}Bi : 10^8 ; ^{210}Po : 10^6 ; ^{206}Tl : 10^5 .

Bei Trennversuchen unter Verwendung eines 100 mC Rad-Präparates ergab sich aus den Beta-Messungen der im $Hg(I)$ -chlorid-Niederschlag enthaltenen Aktivitäten (nach Abziehen des langlebigen Untergrunds) eine in ihrem Anfangsteil von der Nachbildung eines kürzerlebigen Tochternuklids überlagerte Abfallkurve. Unabhängig von chemischen Gesichtspunkten kann es sich demnach bei der gefundenen Aktivität nur um die des ^{206}Hg handeln: aus ^{206}Hg bildet sich ^{206}Tl nach



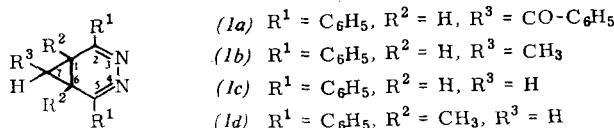
Aus der Abklingkurve wurde eine Halbwertszeit von 8,2 \pm 0,4 min für das ^{206}Hg ermittelt. Die isolierte Menge des ^{206}Hg entsprach einer Impulsrate von 265 Imp/min zu Beginn der Trennung.

Bei gamma-spektrometrischen Untersuchungen wurde neben der Tl-Röntgenlinie bei 73 keV eine intensive, bei der Mehrzahl der Zerfälle emittierte Linie bei 310 keV gefunden. Theoretisch wurde dieser Gamma-Übergang nur bei 0,2 % der Zerfälle erwartet. Für das ^{206}Hg wird die Bezeichnung "RaD" vorgeschlagen.

Über das Diaza-norcaradien-Ringsystem

Günther Maier, Karlsruhe

Das Norcaradien und seine einfach substituierten Derivate liegen nach unseren heutigen Kenntnissen in Wirklichkeit ausschließlich in der monocyclischen Cycloheptatrien-Struktur vor. Dagegen sind Derivate des 3,4-Diaza-norcaradiens bei Zimmertemperatur stabil.

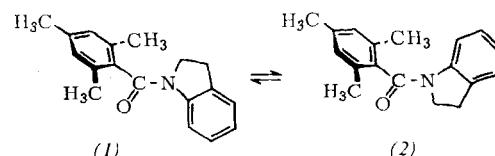


Die NMR-Spektren von (1a) bis (1d) beweisen nicht nur das bicyclische Norcaradien-Gerüst mit deutlich gegeneinander gewinkelten Ringen, sondern gestatten auch eine sterische Zuordnung der in 7-Stellung stehenden Substituenten. Protonen in syn-Stellung zum Dihydropyridazin-Ring werden stärker abgeschirmt als solche in anti-Stellung. Für eine Delokalisierung der 1,6-Bindung konnten keine Hinweise gefunden werden. Die UV-Spektren von (1a) bis (1d) zeigen zwei Maxima bei 249 bis 255 und 290 bis 320 $\text{m}\mu$, während 3,7-Diphenyl-1,2-diaza-cyclohepta-2,7-dien (1,6-Bindung in (1a) durch zwei Wasserstoffatome ersetzt) ein Maximum bei 261 $\text{m}\mu$ besitzt. Dieser charakteristische Unterschied in der UV-Absorption spricht für einen starken konjugativen Einfluß des Dreirings im Diaza-norcaradien-Molekül.

Über Rotationsisomere von Amiden der Mesitylen-carbonsäure

A. Mannschreck, Heidelberg

Bei Carbonsäureamiden ist die Drehbarkeit um die C-N-Bindung erschwert, weil die beiden ebenen Konformationen der Amidgruppe durch Mesomerie begünstigt werden. Sind die Substituenten am N-Atom verschieden, so können Rotationsisomere auftreten. Die Protonenresonanz-Spektren einer Reihe von Amiden der Mesitylencarbonsäure beweisen die Bevorzugung zweier Konformationen, z. B. (1) und (2). Auf Grund dieser räumlichen Anordnung der Gruppen konnten die Isomeren eindeutig zugeordnet werden; so ergab sich in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei 37°C ein Verhältnis (1):(2) = 66:34. Die Isomeren-Verhältnisse werden vorwiegend vom Raumbedarf der jeweiligen Substituenten am N-Atom bestimmt. Die Tem-



peraturabhängigkeit der Spektren ist mit der angegebenen Deutung in Einklang.

Da Carbonsäureamide am Sauerstoff protoniert werden [73], liegen auch in stark sauren Lösungen im Gleichgewicht zwei Isomere vor, z. B. in Trifluoressigsäure die Kationen von (1) und (2) im Verhältnis 45:55. Löst man ein kristallines Säureamid in einer starken Säure, so stellt sich dieses Verhältnis nur langsam ein (z. B. $\tau_{1/2} \approx 5$ min in CF_3COOH bei 37°C). Sofort nach dem Auflösen erhält man ein Protonenresonanz-Spektrum, in dem eines der Isomeren (im gewählten Beispiel: (1)) weit überwiegt. Demnach kann angenommen werden, daß im Kristall ein Rotationsisomeres vorliegt, das sich nach dem Auflösen teilweise isomerisiert. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht im einzelnen geklärt.

Die Überführungszahl des H_2PO_4^- -Ions in wäßriger KH_2PO_4 -Lösung

G. Marx, Berlin

Die Überführungszahl des H_2PO_4^- -Ions in wäßriger Lösung ist bisher nicht direkt gemessen worden. Die beschriebenen, aus Messungen der Überführungszahl der H-Ionenkomponente nach der EMK-Methode und nach der Methode der Grenzflächenwanderung sowie aus Leitfähigkeitsmessungen rechnerisch ermittelten Werte für die Ionenleitfähigkeit des H_2PO_4^- weichen stark voneinander ab ($16,0 \leq \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \leq 42 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$).

Ein neues Meßverfahren wurde entwickelt, das es gestattet, die Wanderung einer Grenzschicht zwischen einer radioaktiven und einer inkaktiven Lösung mit Strahlendetektoren zu verfolgen. Das Verfahren wurde am Salzpaar HCl/KCl mit ^{42}K als Leitisotop überprüft.

Mit diesem Verfahren gelang es, die Überführungszahl n des H_2PO_4^- -Ions in wässriger KH_2PO_4 -Lösung von 0,005 bis 0,1 Mol/l mit ^{32}P bei 25°C zu ermitteln. Als Indikator diente eine wässrige Kalium-*n*-aminobenzoat-Lösung.

Der Grenzwert für n bei der Konzentration $c\text{KH}_2\text{PO}_4 = 0$ ergab sich zu $n\text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,302 \pm 0,003$. Unter Berücksichtigung der Äquivalentelektrolytfähigkeit des KH_2PO_4 bei unendlicher Verdünnung, $\Lambda\text{KH}_2\text{PO}_4 = 105,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$, wurde aus der Beziehung $n\text{H}_2\text{PO}_4^- \Lambda\text{KH}_2\text{PO}_4 = \lambda\text{H}_2\text{PO}_4^-$ die Ionenlektrolytfähigkeit des H_2PO_4^- -Ions zu $31,9 (\pm 0,3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ ermittelt.

Aktivierungsanalytische Bestimmung des Zr/Hf-Verhältnisses

E. Merz (Vortr.) und E. Schrage, Jülich

Die nach unseren früheren Untersuchungen über „erloschene“ Radioaktivitäten gefundenen Zr- und Hf-Gehalte in Meteoriten und das sich ergebende Zr/Hf-Verhältnis von durchschnittlich 27 ließen vermuten, daß möglicherweise eine Zr-Hf-Fraktionierung zwischen Erde und Meteoriten stattgefunden haben könnte, da für verschiedene Gesteine dieses Verhältnis im Durchschnitt bedeutend höher liegt. Die Überprüfung nach einem verbesserten Analysenverfahren bestätigte, daß die Zr/Hf-Verhältnisse in Chondriten kleiner als die in zirkon-haltigen Gesteinen sind. Der Mittelwert für drei untersuchte Chondrite liegt bei ca. 35, während er für Zirkone aus einem Gabbro und einem Syenit zu 50 bzw. 108 gefunden wurde. Die absoluten Hf-Gehalte in den Meteoriten betragen durchschnittlich 0,35 ppm und die Zr-Gehalte 12 ppm. Dies ist von erheblichem Interesse für die Theorien der Nukleonen-Synthese in den Sternen und für den Ursprung der Meteorite.

[73] A. R. Katritzky, R. A. Y. Jones, *Chem. and Ind.* 1961, 722.