

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-(trifluorosphorin)-metall(0)-tricarbonyle, $\text{M}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$, mit cis-Stellung der drei PF_3 -Liganden im oktaedrischen Komplex.

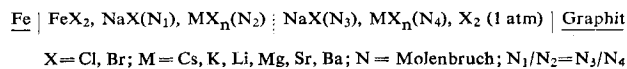
Trifluorosphorin ist ein Ligand mit schwachen Donator-, jedoch gut ausgeprägten Akzeptoreigenschaften (Vergleich der C–O-Valenzfrequenzen von Molybdäntricarbonylen) und in seinem komplexchemischen Verhalten dem Kohlenoxyd ähnlich. Es scheint daher für die Stabilisierung extrem niedriger Oxydationsstufen 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 $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$, $K_p = 0,5^\circ\text{C}/715 \text{ Torr}$. 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-(trifluorosphorin)-carbonylkobaltat(-I) kann mit großvolumigen Kationen gefällt werden und ist der erste Komplex mit anionisch gebundenem Trifluorosphorin [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 $[\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{CO}]^-$ 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 Erdalkalihalogenuiden

H. Kühnl, Gießen

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



gemessen. Aus den EMK-Werten wurden mit Hilfe des Nernstschen Gesetzes die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten zwischen 815 und 920 °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 $I_K = \sum_i N_i Z_i / r_i$ (N_i -Molenbruch des Alkali- oder Erdalkalihalogenuids; 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 Kationenpotentialen 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 °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 °C schmilzt. Die Dampfdrucke der $\text{NH}_4\text{Br}/\text{NH}_3$ -Phasen lassen sich näherungsweise gut durch die Augustische 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 °C/72,5 Mol-% NH_3 gefundenen ein weiterer eutektischer Punkt bei –80 °C/93 Mol-% NH_3 liegt.

Zur Reaktion von Hydrazin und alkylsubstituierten Hydrazinen mit Pyrimidinen

F. Lingens (Vortr.) und Helga Schneider-Bernlöhner, 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 Verzweungsverhältnis wird $1,7 \cdot 10^{-8}$ und als Halbwertszeit des Zerfallsglieds ^{206}Hg 7,5 min angegeben. Vom Verzweigungsglied ^{206}Hg wurden allerdings nur sehr geringe, zur eingehenden 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 10^8 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 Acetatspuffer, 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).