

spezifisch. Sehr wahrscheinlich haben alle untersuchten Verbindungen für die Äther  $\rightleftharpoons$  ortho-Phenol-Umlagerung einen sesselartigen Übergangszustand, der für die trans-Verbindungen auch für die ortho  $\rightarrow$  para-Umlagerung gilt.

### Die Öffnung des Chelat-Vierrings vom Tetrammincarbonatokobalt(III)-Ion

H. Scheidegger und G. Schwarzenbach (Vortr.), Zürich

Nach Werner enthalten die Tetrammincarbonatokobalt(III)-Komplexe mit dem Kation  $\text{N}_4\text{CoCO}_3^+$  [12] (N bedeutet die N-Atome von  $\text{NH}_3$  oder Aminen wie Äthylendiamin, „en“) einen kürzlich in einem der festen Salze röntgenographisch nachgewiesenen Chelat-Vierring [13]. Oft wurde auf Grund der erwarteten (und jetzt erwiesenen) Ringspannung die Ansicht vertreten, daß der Komplex in Lösung hydratisiert sei und als  $\text{N}_4\text{Co}(\text{OH}_2)\text{OCO}_2^+$  vorliege. Insbesondere die Kinetik des Isotopenaustauschs mit  $^{14}\text{C}$ -Hydrogencarbonat schien dafür zu sprechen [14].

Wir konnten jetzt aber zeigen, daß der Ring auch in Lösung geschlossen ist, denn der Komplex (1) ist zwischen pH=3 und 11 aprotisch, während der Aquocarbonato-Komplex (2a) mit  $\text{OH}^-$  in den Hydroxo- (2) und mit  $\text{H}^+$  in den Hydrogencarbonato-Komplex (2b) übergeht. Wir verwenden eine Strömungsapparatur [15], die es erlaubte, die Lösungen von Komplex und Säure sehr rasch zu mischen und innerhalb von längstens  $10^{-2}$  sec. den pH-Wert zu messen (es tritt rasch Zersetzung unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein). Mit  $\text{NaOH}$  reagiert (1) langsam unter Ringöffnung; die Konzentration des sich bildenden (2) kann wiederum mit der Strömungsapparatur acidimetrisch bestimmt werden. Derart wurden die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten erhalten. Der cis-Hydroxo-Komplex (2) verwandelt

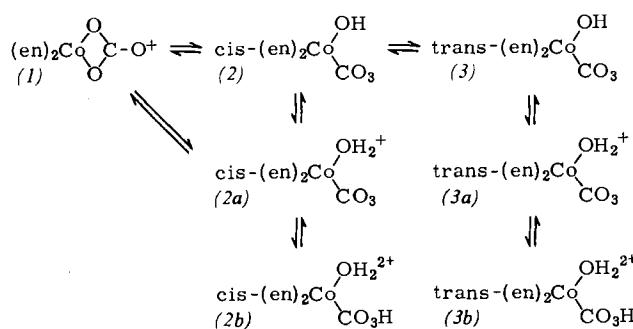


Tabelle 2. Halbwertszeiten und Gleichgewichtskonstanten der Tetrammincarbonatokobalt(III)-Komplexspezies bei 20 °C.

Reaktion	$\rightarrow$ $\tau_{1/2}$	$\leftarrow$ $\tau_{1/2}$	K
(1) $\rightleftharpoons$ (2)	90 Min. [a]	180 Min. [a]	$10^{2,2}$
(1) $\rightleftharpoons$ (2a)	—	1 Min. [b]	$10^{-3}$
(2) $\rightleftharpoons$ (3)	9 Tage [c]	19 Tage [c]	2,1
(2) $\rightleftharpoons$ (2a)	$\approx 0$	$\approx 0$	$10^{4,8,7}$
(2a) $\rightleftharpoons$ (2b)	$\approx 0$	$\approx 0$	$10^{4,5,3}$
(3) $\rightleftharpoons$ (3a)	$\approx 0$	$\approx 0$	$\sim 10^{4,7,2}$
(3a) $\rightleftharpoons$ (3b)	$\approx 0$	$\approx 0$	$< 10^{4,6}$

[a] pH  $\approx 12$ ; [b] pH  $\approx 8,7$ ; [c] pH  $\approx 11$ .

sich langsam in das trans-Isomere (3), was optisch verfolgt werden kann. Mit Ionenaustauschern lassen sich die ungeladenen Hydroxocarbonato-Komplexe (2) und (3) von den übrigen Spezies trennen. [VB 918]

[12] H. Scheidegger u. G. Schwarzenbach, Chimia (1965), im Druck.

[13] G. A. Barclay u. B. F. Hoskins, J. chem. Soc. (London) 1962, 586.

[14] G. Lapidus u. G. M. Harris, J. Amer. chem. Soc. 85, 1223 (1963).

[15] G. Schwarzenbach, Pure appl. Chem. 5, 377 (1962).

### Oxydation organischer Verbindungen durch Verbrennung an einer Düse

G. Kainz, Wien (Österreich)

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, am 29. und 30. Januar 1965 in Leoben (Österreich)

Die direkte Oxydation organischer Verbindungen in einem Strömungsrohr verläuft oft nicht quantitativ, da die Probendämpfe nicht immer mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff vermischt sind. Eine quantitative Oxydation wird durch folgende Anordnung ermöglicht: In einem Verbrennungsrohr befindet sich ein Einsatzrohr, das vorn zu einer Düse verjüngt ist. Die Düse ist von einem Platinrohr umgeben, das durch Distanznocken gehalten wird (Anordnung analog einem Bunsenbrenner). Die Probe wird im Einsatzrohr — unter Ausschluß von Sauerstoff — vergast oder zersetzt. Das Volumen des Einsatzrohres ist so bemessen, daß es die Probe im verdampften Zustand weitgehend aufnehmen kann. Die flüchtigen Produkte werden durch Stickstoff zur beheizten Düse gespült und verbrennen dort unter Bildung einer sehr intensiven Flamme (Sauerstoff befindet sich im Außenrohr). Im Einsatzrohr verbliebene nichtflüchtige Anteile werden anschließend mit Sauerstoff umgesetzt. Sowohl Mikro- als auch Halbmikromengen lassen sich schnell oxydieren. Die Elemente C, H, Halogene einschließlich F, S und P werden dann nach üblichen Methoden bestimmt.

Die Verbrennung an der Düse eignet sich auch zur Bestimmung von Halogen- und Schwefelpuren im ppm-Bereich bei flüchtigen Proben (Erdgas, Benzin). Hierzu wird ein Einsatzrohr verwendet, das einen Kranz von Düsen aufweist und von einem trichterförmigen Rohr umgeben ist. Die Probendämpfe brennen wie in einem Bunsenbrenner ab. Der Durchsatz beträgt bis zu 2 ml Benzin pro Minute. [VB 913]

### Steuerung elektrochemischer Reaktionen durch reaktionsfremde Sorbate

Hellmuth Fischer, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 15. Januar 1965

Die Sorption von Fremdstoffen und ihre Orientierung auf der metallischen Grenzfläche hängen stark von einer Oberflächenladung des Metalls ab, die sich durch ein vorgegebenes Potential verändern läßt. Dies macht den Hauptunterschied in der Wirksamkeit solcher Sorbate in elektrochemischen und in nicht elektrochemischen heterogenen Reaktionen aus. Für das potentialbestimmte Eingreifen eines sorbierten Fremdstoffs in Teilschritte von Elektrodenreaktionen werden folgende Beispiele gegeben:

- Bei der Auflösung von Eisen in Säure läßt sich der von sorbierten Hydroxyd-Ionen beschleunigte Teilschritt des anodischen Übertritts von Eisen in die Lösung durch stärker grenzflächenaktive Sorbate potentialabhängig hemmen, so z. B. durch Chlorid, andere Anionen oder polare Moleküle (Phenylthioharnstoff).
- Die drastische Wirkung eines potentialbestimmten Überganges von Adsorption in Desorption (oder umgekehrt) zeigt sich z. B. bei der kathodischen  $\text{H}_2$ - und der Ni-Abscheidung an Nickel (sehr starke Änderung von Kapazität, Bedeckungsgrad und Überspannung).
- Eine galvanostatische Abscheidung rhythmisch-lamellarer Strukturen, gekoppelt mit periodischen Potentialschwankungen, kann bei der Cu-Abscheidung in Gegenwart von o-Phenanthrolin erreicht werden. Entsprechend den schroffen Änderungen der sorptiven Belegung verändert sich hier die Überspannung, und es folgen in jeder Periode Keimbildung, spezifisches Kristallwachstum sowie Einebnung aufeinander.
- Bei der Elektrokristallisation können die Sorbate im Metall inkorporiert werden. Elektronenmikroskopisch und spektrophotometrisch werden Einschlüsse in der glei-

chen Größenordnung gefunden [z. B.  $10^{18}$  bis  $10^{20}$  Moleküle/cm<sup>3</sup> bei o-Phenanthrolin in Metall (Ni)]. 5. Am Beispiel des Redoxsystems  $V^{3+}/V^{2+}/\text{Hg}$  wird die über einen weiten Potentialbereich ( $\approx 800\text{mV}$ ) veränderliche Inhibition durch sorbiertes 5,6-Benzochinolin diskutiert. Durch Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven in 0,1 N HCl und in 0,1 N HCl + 0,9 N KCl lassen sich dabei die mechanische Blockierung von Oberflächenbereichen und ein elektrokinetischer Effekt (Abstoßung von  $V^{3+}$  und  $V^{2+}$ ) voneinander trennen. Potential-Kapazitäts-Kurven, aufgenommen im vanadiumfreien Elektrolyten unter sonst gleichen Bedingungen, bestätigen, daß Reaktionshemmung und Fremdstoffadsorption in den gleichen Potentialbereichen (besonders zwischen  $-0,56\text{V}$  und  $0,94\text{V}$ , gemessen gegen eine gesättigte Kalomelektrode) eintreten.

[VB 906]

## Kernmagnetische Relaxationszeiten und mikrodynamische Struktur flüssiger Gemische

H. G. Hertz, Münster

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 14. Januar 1965

Über die bevorzugte räumliche Anordnung von Molekülen in flüssigen Gemischen, die „Struktur“ derartiger Gemische also, haben wir, meist durch spektroskopische oder andere Untersuchungen, nur verhältnismäßig geringe Kenntnis. Wenn man die flüssige Mischung in mikroskopische räumliche Bereiche aufteilt und jedem der Bereiche molekulare Umorientierungs- und Sprungzeiten zuordnet, so charakterisiert man damit die „mikrodynamische Struktur“ der Flüssigkeit. So ist es beispielsweise möglich, den Änderungen der thermodynamischen Zusatzfunktionen bei variierender Gemisch-Zusammensetzung eine Änderung der mikrodynamischen Struktur des Gemisches zuzuordnen. Die molekularen Umorientierungs- und Sprungzeiten lassen sich in geeigneten Fällen aus kernmagnetischen Relaxationszeitmessungen oder Messungen der Spin-Echo-Amplitude (Selbstdiffusionskoeffizient) gewinnen.

Die Methode wurde beim Studium der Hydratation großer, einfach geladener Ionen (z. B.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Rb}^+$ ) angewendet [1]. Durch Kombination von Protonen-Relaxationszeitmessungen mit den Relaxationszeitmessungen für die Kerne der großen Ionen läßt sich zeigen, daß der Bereich der gegenüber reinem Wasser erhöhten Fluidität bis an die Oberfläche des Ions reicht. Die Ionen besitzen also keine starre Hydrathülle. Die Aktivierungsenergie der Wasserumorientierung in der Hydrathülle liegt zwischen 2 und 3 kcal/Mol und damit unter der für reines Wasser.

Ferner zeigen Relaxationszeitmessungen, daß die Umorientierungszeit der Wassermoleküle in der Hydratationsphäre unpolarer Gruppen (z. B. Alkylgruppen) etwa zweimal so groß ist wie im reinen Wasser [2]. Dieser Effekt ist als „Eisbergbildung“ [3] oder „Hydratation zweiter Art“ bezeichnet worden [4]. Durch isotopische Substitution und Extrapolation auf unendliche Verdünnung lassen sich die Umorientierungszeiten der gelösten Teilchen und die Aktivierungsenergien für diese Umorientierung bestimmen. Kleinere gelöste Teilchen mit Alkylgruppen haben eine hohe Beweglichkeit in ihren Hydratkäfigen. Die Verhältnisse wurden an den Systemen Aceton/Wasser und Methanol/Wasser über den gesamten Mischungsbereich untersucht und diskutiert.

[VB 905]

[1] H. G. Hertz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 311 (1963); H. G. Hertz u. M. D. Zeidler, ibid. 67, 774 (1963).

[2] H. G. Hertz u. M. D. Zeidler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 821 (1964).

[3] H. S. Frank u. M. W. Evans, J. chem. Physics 13, 507 (1945).

[4] H. G. Hertz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 907 (1964).

## Zur Kinetik an Festkörper-Phasengrenzen

H. Rickert, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 28. Januar 1965

Galvanische Ketten mit festen Elektrolyten sind oft für kinetische Untersuchungen an festen Stoffen bei höheren Temperaturen geeignet. Wir haben den Durchtritt von Silber durch die Phasengrenze festes Silber / festes Silbersulfid [1] untersucht. Dieses System ist deshalb besonders günstig, weil die Leitfähigkeit der Silberionen in Silbersulfid schon bei  $200^\circ\text{C}$  sehr groß ist ( $\sigma_{\text{Ag}^+} \approx 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) und sich Gleichgewichte und stationäre Zustände infolgedessen rasch einstellen.

Mit Silberjodid als Hilfselektrolyt, das praktisch reine Silberionenleitung zeigt, ist es möglich, trotz der überwiegenden Elektronenleitung von Silber und Silbersulfid bei  $200$  bis  $300^\circ\text{C}$  den Fluß von Silber [\*] – oder den Fluß von Silberionen oder Elektronen allein – durch die Phasengrenze festes Silber / festes Silbersulfid als Funktion der Differenz der chemischen Potentiale des Silbers, der elektrochemischen der Silberionen sowie der Elektronen zu messen.

Unter vorgegebenen galvanostatischen Strömen wurden Potentialmessungen durchgeführt. Platinsonden tauschen Elektronen aus; das elektrochemische Potential der Elektronen im Platin ist darum bei Stromlosigkeit gleich dem in der angrenzenden Silbersulfid-Phase. Silber/Silberjodid-Sonden tauschen  $\text{Ag}^+$ -Ionen aus; darum ist bei Stromlosigkeit das elektrochemische Potential der Silberionen im Silber gleich dem im angrenzenden Silbersulfid. Frisch als Whisker (Haarsilber) abgeschiedenes Silber kann in Silbersulfid überreten, wobei die Differenz der chemischen Potentiale des Silbers zwischen Silber und Silbersulfid nur einige Prozent von der Differenz beträgt, die z. B. beim Übertreten aus gegossenem Silber vorliegt. Einige quer zur Längsrichtung angeätzte Whisker zeigten eine schraubenförmige Struktur [2], die auf eine Schraubensetzung in der Whiskerachse hindeutet. Die geringen Polarisationsspannungen beim Übertreten von Silber aus Whiskern in Silbersulfid ließen sich dadurch erklären.

[VB 908]

## Neuere Untersuchungen über covalente anorganische Fluoride

O. Glemser, Göttingen

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 25. Januar 1965

Difluordiazin  $\text{N}_2\text{F}_2$  wird nach einem kontinuierlichen Verfahren durch direkte Fluorierung von  $\text{NaN}_3$  bei Raumtemperatur erhalten. Mischt man dem elementarem Fluor Chlor bei, so entsteht hochexplosives Chlorfluordiazin  $\text{N}_2\text{FCl}$ . Leitet man NO mit Fluor bei  $650^\circ\text{C}$  durch ein  $\text{CaF}_2$ -Rohr, dann bildet sich gemäß  $2 \text{NO} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{NF}_3$  Stickstofftrifluorid.  $\text{NF}_3$ , das oft als wenig reaktionsfähig gilt, gibt beim Einleiten in geschmolzenen Schwefel bei  $200^\circ\text{C}$  wenig  $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$ , bei  $400^\circ\text{C}$  aber eine Mischung von Thiazylfluorid  $\text{NSF}$  und Thiothionylfluorid  $\text{SSF}_2$  mit guter Ausbeute. Auf diesem Weg sind  $\text{NSF}$  und  $\text{SSF}_2$  präparativ leicht zugänglich. Die Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindungen lassen sich in die acyclischen Verbindungen  $\text{NSF}$ ,  $\text{S}_3\text{N}_2\text{F}_2$  und  $\text{NSF}_3$  sowie die cyclischen Verbindungen  $\text{N}_4\text{S}_4\text{F}_4$ ,  $\text{N}_3\text{S}_3\text{F}_3$  und  $\text{S}_4\text{N}_3\text{F}$  einteilen. Es ist möglich,  $\text{NSF}_3$  mit Diäthylamin in die stabile Verbindung  $\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  umzusetzen. Die Verbindung enthält noch eine  $\text{N} \equiv \text{S}$ -Dreifachbindung, genau wie das Ausgangsprodukt.

Für Halogenau austauschreaktionen [\*\*] können geschmolzene Salze als Reaktionsmedien verwendet werden, z. B. eine

[1] H. Rickert u. C. D. O'Briain, Z. physik. Chem. N. F. 31, 71 (1962).

[2] V. Sattler, L. Albert u. H. Rickert, unveröffentlicht.

[\*] Gemessen in Äquivalenten pro  $\text{cm}^2$  und sec.

[\*\*] D. h. die Herstellung von Fluoriden, z. B.:  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \text{F}_2$ .