

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.

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 Öffnung des Chelat-Vierrings vom Tetrammincarbonatkobalt(III)-Ion

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

Nach Werner enthalten die Tetrammincarbonatkobalt(III)-Komplexe mit dem Kation $\text{N}_4\text{CoCO}_3^+$ [12] (N bedeutet die N-Atome von 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}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 aprotonisch, während der Aquocarbonato-Komplex (2a) mit OH^- in den Hydroxo- (2) und mit H^+ in den Hydrogencarbonato-Komplex (2b) übergeht. Wir verwenden eine Strömungsapparatur [15], die es ermöglicht, 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 CO_2 -Entwicklung ein). Mit 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

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]

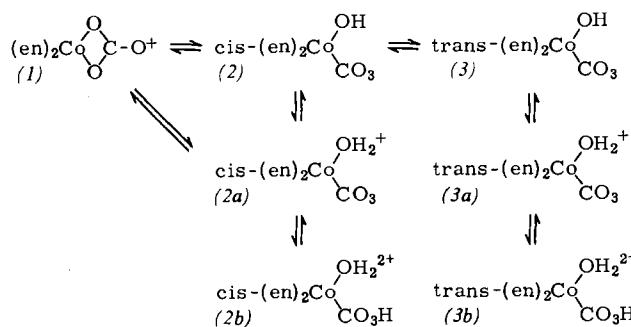


Tabelle 2. Halbwertszeiten und Gleichgewichtskonstanten der Tetrammincarbonatkobalt(III)-Komplexspezies bei 20 °C.

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)	≈ 0	≈ 0	$10^{4,8,7}$
(2a) \rightleftharpoons (2b)	≈ 0	≈ 0	$10^{4,5,3}$
(3) \rightleftharpoons (3a)	≈ 0	≈ 0	$\sim 10^{4,7,2}$
(3a) \rightleftharpoons (3b)	≈ 0	≈ 0	$< 10^{4,6}$

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

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 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-