

chen Größenordnung gefunden [z. B. 10^{18} bis 10^{20} Molekeln/cm³ bei o-Phenanthrolin in Metall (Ni)]. 5. Am Beispiel des Redoxsystems $V^{3+}/V^{2+}/Hg$ wird die über einen weiten Potentialbereich (≈ 800 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 $-0,56$ V und $0,94$ 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. Br^- , J^- , 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 Hydratationssphäre 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 $200^\circ C$ sehr groß ist ($\sigma_{Ag^+} \approx 1 \Omega^{-1} cm^{-1}$) 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 $300^\circ C$ 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 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 übertreten, wobei die Differenz der chemischen Potentiale des Silbers zwischen Silber und Silbersulfid nur einige Prozent von der Differenz beträgt, die z. B. beim Übertritt 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 Polarisierungsspannungen beim Übertritt 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 N_2F_2 wird nach einem kontinuierlichen Verfahren durch direkte Fluorierung von NaN_3 bei Raumtemperatur erhalten. Mischt man dem elementarem Fluor Chlor bei, so entsteht hochexplosives Chlorfluordiazin N_2FCl . Leitet man NO mit Fluor bei $650^\circ C$ durch ein CaF_2 -Rohr, dann bildet sich gemäß $2 NO + 2 F_2 \rightarrow NO_2F + NF_3$ Stickstofftrifluorid. NF_3 , das oft als wenig reaktionsfähig gilt, gibt beim Einleiten in geschmolzenen Schwefel bei $200^\circ C$ wenig $N_3S_3F_3$, bei $400^\circ C$ aber eine Mischung von Thiazylfluorid NSF und Thiothionylfluorid SSF_2 mit guter Ausbeute. Auf diesem Weg sind NSF und SSF_2 präparativ leicht zugänglich. Die Stickstoff-Schwefel-Fluor-Verbindungen lassen sich in die acyclischen Verbindungen NSF, $S_3N_2F_2$ und NSF₃ sowie die cyclischen Verbindungen $N_4S_4F_4$, $N_3S_3F_3$ und S_4N_3F einteilen. Es ist möglich, NSF₃ mit Diäthylamin in die stabile Verbindung $NSF_2N(C_2H_5)_2$ umzusetzen. Die Verbindung enthält noch eine $N \equiv S$ -Dreifachbindung, genau wie das Ausgangsprodukt.

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

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

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

[*] Gemessen in Äquivalenten pro cm^2 und sec.

[**] D. h. die Herstellung von Fluoriden, z. B.: $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2F_2$.

Schmelze von NaF/KF/LiF. Andererseits ist auch eine Lösung von Fluoriden in Schmelzen wie KCl/ZnCl₂ möglich. Aus CSCl₂ wurde so zum erstenmal CSF₂ in größeren Mengen hergestellt. Interessant ist, daß aus CSF₂ plastische Polymere entstehen können.

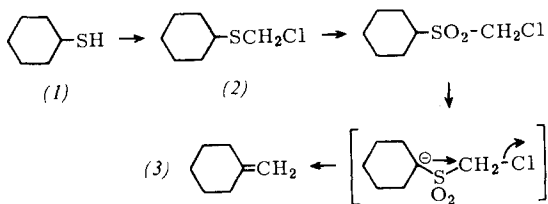
Fluoride der Übergangsmetalle wurden auf zwei Wegen gewonnen: Einmal durch Fluorieren von Metallpulvern unter Druck mit elementarem Fluor, zum anderen durch Fluorieren

von Metallpulvern in der Wirbelschicht. Auf dem ersten Weg konnten erstmalig Chromhexafluorid, eine gelbe, sehr zersetzliche Verbindung, sowie Osmiumheptafluorid, das sehr zer-
setzlich und sehr hygroskopisch ist, dargestellt werden. Durch Fluorierung in der Wirbelschicht gelang es, nicht nur CrF₆, sondern auch ReF₇, MnF₄, PbF₄ und BiF₅ einfach und schnell zu gewinnen. Chrompulver gibt mit Fluorwasserstoff je nach den Reaktionsbedingungen reines CrF₂ oder reines CrF₃.

[VB 907]

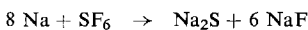
RUNDSCHAU

Die Überführung von Thiolen in homologe Olefine mit endständiger Doppelbindung gibt *L. A. Paquette* an. Bei der Behandlung eines Thiols mit mindestens einem α -H-Atom, z. B. Cyclohexylthiol (1) oder 1-Hexanthiol mit Paraformaldehyd/HCl, werden in guten Ausbeuten die Chlormethylsulfide, z. B.



Chlormethylcyclohexylsulfid (2) (Ausbeute 90%) bzw. Chlormethyl-n-hexylsulfid (71%) gebildet. Diese gehen durch Oxydation mit m-Chlorperbenzoesäure in Chloroform in das Sulfon über, das durch Kochen mit 25-proz. wäßriger NaOH unter Rückfluß das Olefin liefert, z. B. Methylcyclohexan (3), Kp = 88–92°C, (80%) bzw. 1-Hepten (77,6%). / J. Amer. chem. Soc. 86, 4383 (1964) / –Ma. [Rd 204]

Die quantitative Analyse von Schwefelhexafluorid und seinen Derivaten untersuchten *G. C. Demitras* und *A. G. MacDiarmid*. Das chemisch besonders resistente SF₆ reagiert in flüssigem Ammoniak bereits bei –64°C mit metallischem Natrium. Eine Lösung von Natrium in 1,1-Diphenyläthylen/Glykoldimethyläther setzt sich bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten quantitativ mit SF₆ um.

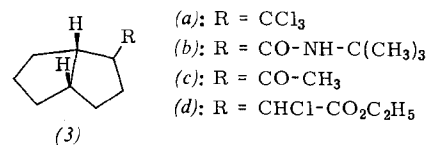
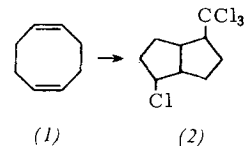


Über den Reaktionsablauf entwickeln die Autoren folgende Vorstellung: Zunächst nimmt das Diphenyläthylen ein Elektron vom Natrium auf; das entstehende „Diphenylradikalion“ [(C₆H₅)₂C[–]CH₂][–] gibt das Elektron an die SF₆-Molekel ab. Es wird in das energetisch verhältnismäßig tief liegende freie 3d-Orbital des Schwefels eingebaut unter Bildung des instabilen SF₆[–]-Ions. Dieses Ion spaltet ein Fluorid-Ion ab, und das zurückbleibende SF₅-Radikal reagiert mit der „Natriumlösung“ weiter. / Inorg. Chem. 3, 1198 (1964) / –La. [Rd 188]

Transannulare, radikalisch verlaufende Cycloadditionen an cis-cis-1,5-Cyclooctadien (1) untersuchte erstmals *R. Dowbenko* (ionisch [1] oder über Carben-Stufen [2] ablaufende, zu bicyclischen Produkten führende Reaktionen in der Cyclooctanreihe sind bereits bekannt). Erhitzt man (1) mit CCl₄ unter Rückfluß und setzt eine geringe Menge Dibenzoylperoxyd zu, so entsteht das 1:1-Addukt (2), Kp = 84–87°C/0,1 Torr (Ausb. 63%). (2) bildet sich auch in mäßiger Ausbeute (33,5%) bei UV-Bestrahlung einer Lösung von (1) in CCl₄, ferner in ionischer Reaktion (73-proz. Ausb.), wenn ein Gemisch von (1), CCl₄, Isopropanol und etwas FeCl₃ 2 Tage unter Rückfluß gekocht wird. Analoge Derivate (3) des Bi-

[1] C. A. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 82, 4299 (1960).

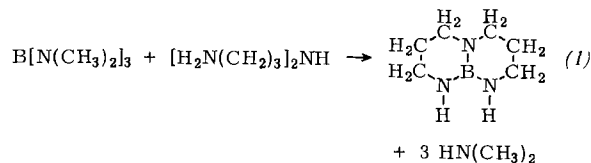
[2] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 83, 3159 (1961).



- (a): R = CCl₃
- (b): R = CO-NH-C(CH₃)₃
- (c): R = CO-CH₃
- (d): R = CHCl-CO₂C₂H₅

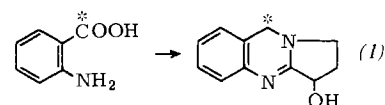
cyclo[3.3.0]octans (mit exo-cis-Konfiguration) bilden sich aus (1), z. B. mit CHCl₃ [(3a), 37-proz. Ausb., Kp = 110 bis 111°C/9 Torr], mit tert. Butylformamid [(3b), 51-proz. Ausb., Fp = 134–135°C], mit Acetaldehyd [(3c), Kp = 89°C/10 Torr] und mit Chloressigsäure-äthylester [(3d), Kp = 70°C/0,08 Torr]. / Tetrahedron 20, 1843 (1964) / –Bi. [Rd 178]

1.4a.8.8a-Triazaboradecalin (1), ein neues bicyclisches bor-, stickstoff- und kohlenstoffhaltiges Ringsystem, beschreiben *K. Niedenzu*, *P. Fritz* und *J. W. Dawson*. Es entsteht durch Transaminierung aus Tris-(dimethylamino)-boran und Bis-3-aminopropylamin (1:1) in verdünnter benzolischer Lösung mit 75% Ausbeute; Fp = 38–41°C.



Analog bilden sich 1.3.2-Diazaboracyclohexane oder -heptane aus Bis-(dimethylamino)-boranen und aliphatischen α,ω -Diaminen in inerten Lösungsmitteln, z. B. Benzol. / Inorg. Chem. 3, 1077 (1964) / –La. [Rd 187]

Den Einbau von Anthranilsäure in Peganin (Vasicin) (1), ein Chinazolinalkaloid, haben *D. Gröger*, *S. John* und *K. Mothes* durch [¹⁴COOH]-Anthranilsäure-Gabe an bewurzelte Blätter von *Adhatoda vasica* Nees untersucht. Das markierte C-Atom wurde in 4-Stellung gefunden; durch KMnO₄-Oxydation zu 4-Oxo-3,4-dihydrochinazoly-3-essigsäure, Veresterung mit Diazomethan und Hydrolyse mit 20-proz. KOH läßt sich das



Alkaloid wieder zu (markierter) Anthranilsäure abbauen. Pyrrolidinochinazoline sind physiologisch aktiv: (1) ist ein Bronchoconstrictor, das 4-Oxo-Derivat ist ein Bronchodilator [1]. / Experientia 21, 13 (1965) / –De. [Rd 229]

[1] D. R. Mehta, J. S. Naravane u. R. M. Desai, J. org. Chemistry 28, 445 (1963).