

Kapazität, konstante Entladespannung. Wiederaufladebarkeit und bessere Lagerfähigkeit aus. Solche Monozellen besitzen die Größe zylindrischer Trockenbatterien und sind im Prinzip folgendermaßen gebaut: Der Deckel der Monozelle trägt eine zylindrische Kohlediffusionselektrode mit Lueneinlaß und metallischer Stromabfuhrung. Das Gefäß enthält eine ebenfalls zylindrische Brennstoffelektrode sowie das Brennstoffelektrolytgemisch (20 ml 4 M CH_3OH + 9 N KOH). Nach Entladung (z.B. 50 mA, 0,6 V, 240 h, 12 Ah) kann das Element durch einfaches Erneuern des Elektrolyten mehrfach regeneriert werden.

[Anorganisch-chemisches Colloquium, Universität Göttingen am 23. Februar 1967] [VB 75]

[*] Prof. Dr. W. Vielstich
Institut für physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

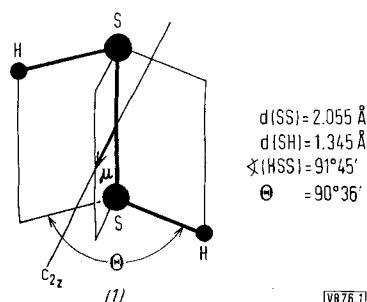
Rotationsspektroskopische Untersuchungen an instabilen Molekülen und freien Radikalen

Von M. Winnewisser [*]

Das Millimeter- und Submillimetergebiet des elektromagnetischen Spektrums ist ein reiches, aber bis heute noch sehr unerentwickeltes Gebiet der Molekülspektroskopie. Aufgrund ihrer kurzen Wellenlänge von 10 mm (30000 MHz) bis 1 mm (300000 MHz) lassen sich die Millimeterwellen durch die Kombination von Hohlleiter, Horn und Teflonlinie bündeln und fokussieren, was die Anwendung großvolumiger Glas- oder Quarzabsorptionszellen für die Spektroskopie instabiler Moleküle und gasförmiger Radikale erlaubt^[1]. Die zu untersuchenden Gase befinden sich in der zylindrischen Glaszelle (Durchmesser 10 cm, Länge 100 cm), die im Strahlengang der Millimeterstrahlung steht. Ein System von Gasentladungsrohren, direkt mit der Zelle verbunden, dient zur Erzeugung freier Radikale.

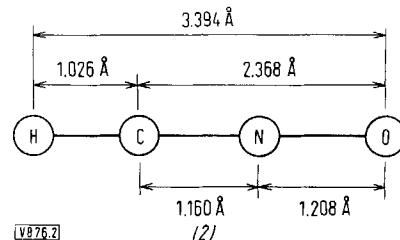
Mit einem solchen Spektrometer konnten Winnewisser, Sastry und Gordy^[2] erstmals das Millimeterspektrum des Schwefelmonoxids (Elektronischer Grundzustand $^3\Sigma$) im Gasentladungsprodukt des SO_2 erhalten und die magnetischen Eigenschaften des Radikals untersuchen^[3].

Durch Sekundärreaktionen entsteht im Gasentladungsprodukt von H_2S aus dem SH-Radikal das relativ instabile H_2S_2 ^[4], ähnlich der Bildung von H_2O_2 aus OH-Radikalen. Den Beweis für die Disulfanbildung erbrachte das Rotationspektrum im Millimetergebiet. Das Disulfan-Rotationsspektrum ist wohl das erste \perp -Typ-Spektrum eines fast symmetrischen Kreisels mit $\nu = -0,999985$. Das bedeutet, daß das Dipolmoment senkrecht auf der Symmetriearchse des Trägheitstensors steht und parallel zur zweizähligen Symmetriearchse läuft, was die Kettenstruktur des HSSH mit C_2 -Symmetrie beweist. Die Analyse des Millimeterspektrums^[5] und Elektronenbeugungsmessungen^[6] ergaben für das Disulfan die vorläufige Struktur (1).



Ein weiteres instabiles Molekül, dessen Struktur in freiem Zustande bisher nicht bekannt war, ist die Knallsäure. Beck und Feldl^[7] konnten aufgrund des IR-Spektrums die Nitroxid-Form sicherstellen. Das Mikrowellenspektrum zwischen

10000 und 50000 MHz spricht für ein lineares Molekül^[8]. Messungen der verschiedenen Isotopenkombinationen ergeben die Atomverknüpfung HCNO und die in Formel (2) genannten vorläufigen Strukturparameter.



[GDCh-Ortsverband Kiel, am 20. Februar 1967] [VB 76]

- [*] Dr. M. Winnewisser
Technische Hochschule
75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 II
[1] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser u. W. Gordy, J. chem. Physics 39, 2856 (1963).
[2] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 9, 488 (1964).
[3] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook u. W. Gordy, J. chem. Physics 41, 1687 (1964).
[4] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 11, 312 (1966).
[5] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, unveröffentlicht.
[6] M. Winnewisser u. J. Haase, unveröffentlicht.
[7] W. Beck u. K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 722 (1966).
[8] M. Winnewisser u. H. K. Bodenseh, unveröffentlicht.

Zur Viscosität flüssiger Aluminiumhalogenide

Von K. H. Grothe und P. Kleinschmit [*]

Die Bestimmung der Viscosität geschmolzener Salze bereitet nach den üblichen Meßmethoden^[1] bei Substanzen Schwierigkeiten, die luftempfindlich sind oder einen hohen Dampfdruck besitzen. Hierzu gehören auch das Aluminiumtribromid und -trijodid. Es wurde deshalb eine Methode gewählt, bei der die Schwingungsdämpfung eines an einem Draht aufgehängten und Torsionsschwingungen ausführenden Gefäßes gemessen und zur Ermittlung der Viscosität verwendet wird. Die Salze werden in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 3 cm Durchmesser und 4 cm Höhe destilliert und im Vakuum eingeschmolzen. Das Gefäß wird an einem Torsionsdraht aufgehängt und um seine senkrechte Achse in Schwingungen versetzt. Die zwischen der an der Innenwand haftenden Flüssigkeitsschicht und der sich in Wandnähe befindenden Flüssigkeit auftretenden Reibungskräfte führen zur Dämpfung der Schwingung.

Für die Viscosität η des AlBr_3 ($F_p = 97,5^\circ\text{C}$; $K_p = 255^\circ\text{C}$) und des AlI_3 ($F_p = 192^\circ\text{C}$, $K_p = 386^\circ\text{C}$) ergaben sich die in der Tabelle angeführten Werte.

AlBr ₃				
T (°C)	100	150	200	250
η (cP)	2,37	1,42	0,96	0,71
AlI ₃				
T (°C)	200	240	300	340
η (cP)	2,62	1,90	1,32	1,10
				0,86

In beiden Fällen wird die von Andrade^[2] vorgeschlagene Exponentialfunktion $\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT)$ befolgt. Für AlBr_3 beträgt $A = 34,5 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; für AlI_3 beträgt $A = 64,0 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die gemessenen Viscositäten folgen auch die von Bat-