

schinski<sup>[3]</sup> angegebene Gleichung  $v = B \cdot \varnothing + b$ , worin  $v$  das spezifische Volumen,  $\varnothing = \frac{1}{\eta}$  die Fluidität,  $b$  das spezifische Volumen bei der Fluidität Null und  $B$  eine Konstante ist. Die nach dieser Gleichung extrapolierten Werte  $b$  stimmen nicht mit den spezifischen Volumina der festen Aluminiumhalogenide am Schmelzpunkt überein, sondern sind etwa um 10 % größer.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 23. Februar 1967]

[VB 73]

[\*] Dr. K. H. Grothe und Dipl.-Chem. P. Kleinschmit  
Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule  
3 Hannover, Callinstrasse 46

[1] E. Helmes in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin 1961. Bd. 2/1, S. 777.

[2] C. Andrade, Nature (London) 125, 309, 582 (1930).

[3] A. J. Batschinski, Z. physik. Chem. 84, 643 (1913).

## Messung von Dampfdruckunterschieden isotoper organischer Verbindungen

Von A. Höpfner<sup>[\*]</sup>

Bei der Substitution von H durch D wird der Dampfdruck  $p$  einer Substanz entweder verringert (normaler Effekt) oder erhöht (inverser Effekt). Kohlenwasserstoffe zeigen den inversen Effekt, Alkohole und Amine (einschließlich  $H_2O$  und  $NH_3$ ) den normalen Effekt, sofern die isotope Substitution in der Hydroxy- bzw. Amino-Gruppe erfolgt, sonst einen inversen Effekt.

Die Untersuchung des Dampfdruck-Isotopieeffektes an den Methylaminen  $CH_3NH_2$  (1),  $CH_3ND_2$  (2),  $CD_3NH_2$  (3) und  $CD_3ND_2$  (4) in Abhängigkeit von Temperatur und

Konzentration (in Mischungen mit n-Hexan) ergab stark temperaturabhängige normale Effekte für die Paare (1)/(2) und (3)/(4), die bei starker Verdünnung (Molenbruch  $< 0,1$ ) in den inversen Effekt übergehen. Der bei (1)/(3) und (2)/(4) beobachtete inverse Effekt ist nur sehr wenig temperaturabhängig und zeigt keine Konzentrationsabhängigkeit.

Aus den experimentellen Befunden wurde geschlossen, daß das Auftreten des normalen Dampfdruck-Isotopieeffektes bei den erwähnten Substanzen mit dem Auftreten der Wasserstoffbrücken-Assoziation verbunden ist. Eine quantitative Deutung scheint mit Hilfe der spektroskopisch schwer zugänglichen Wasserstoffbrücken-Schwingungen möglich, denen im freien Molekül Translations- und Rotations-Freiheitsgrade entsprechen. Für den Idealfall völlig unabhängiger harmonischer Schwingungen ergibt sich für den Isotopieeffekt eines Freiheitsgrades

$$\frac{p_D}{p_H} = \frac{\theta_H \sin \frac{\theta_D}{2T}}{\theta_D \sin \frac{\theta_H}{2T}}$$

Mit dieser Formel läßt sich auch verstehen, daß bei sehr tiefen Temperaturen ( $< 70^\circ K$ ) alle Substanzen einen normalen Effekt zeigen, denn in diesem Bereich können die Gitterschwingungen, deren charakteristische Temperaturen  $\theta$  meist unter  $100^\circ K$  liegen, einen Beitrag zum Dampfdruck-Isotopieeffekt liefern, während sie bei Zimmertemperatur voll angeregt sind und dazu nicht beitragen.

[Colloquium des Physikalisch-Chemischen Instituts und der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, am 28. Februar 1967]

[VB 74]

[\*] Prof. Dr. H. Wolff und Dr. A. Höpfner  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

## RUNDSCHAU

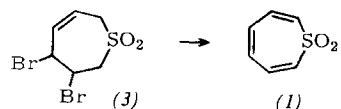
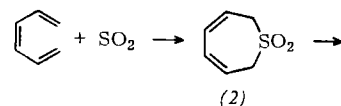
Über Thiolate des Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks berichten D. C. Bradley und C. H. Marsh. Die Kobalt- und Nickelthiolate gewinnt man durch Umsetzen von  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  bzw.  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  oder  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in einer  $C_2H_5OH/NH_3$ -Lösung durch Thiol(RSH)-Zusatz (Molverh. ca. 1:2) ( $R = C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7, t-C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_5$ ). Kobalt(III)-thiolate (Suszeptibilität!) bilden sich bevorzugt für  $R = n$ -Alkyl, Co(II)-Thiolate für  $R = iso$ - oder tert.-Alkyl und Phenyl. Die braunen bis schwarzen Nickel(II)-thiolate weisen im Primärstadium bevorzugt Polymerisationsgrade von 4 bis 6 auf, sind bis ca.  $180^\circ C$  beständig und tauschen mit höheren Thiolen aus.

Die Kupfer(I)-thiolate, z. B.  $CuS-i-C_3H_7, CuS-C_5H_{11}$ , sind fahlgelb, diamagnetisch, fest und bis etwa  $200^\circ C/0,1$  Torr beständig. Die Zinkthiolate  $Zn(S-i-C_3H_7)_2, Zn(SC_6H_5)_2 \cdot 2NH_3, Zn(SC_5H_{11})_2$ , bilden weiße Niederschläge, die bis etwa  $190^\circ C/0,1$  Torr beständig sind. In allen Fällen liegen Koordinationspolymere vor. Bemerkenswerterweise lassen sich diese Thiolate in Gegenwart von Wasser gewinnen, d. h. Thiolate von 3d<sup>6</sup>- bis 3d<sup>10</sup>-Übergangsmetall-Ionen sind hydrolytisch stabil. / Chem. and Ind. 1967, 361 / -Jg. [Rd 692]

Kohlenstofftrioxid  $CO_3$  erhielten N. G. Moll, D. R. Clutter und W. E. Thompson auf drei Wegen: Photolyse von festem  $CO_2$  bei  $77^\circ K$  mit Vakuum-UV aus einer Xenon-Resonanzlampe; Photolyse von Ozon in einer Matrix aus festem  $CO_2$  bei  $50-60^\circ K$  mit der 2537 Å-Quecksilberlinie; Radiofrequenzentladung in gasförmigem  $CO_2$  und Einfrieren der Produkte bei  $50-70^\circ K$ . Spektroskopische Untersuchungen, z. T. mit isotonen-angereichertem  $CO_2$ , sprechen für ein ebenes Molekül der Symmetrie  $C_{2v}$ , in dem ein Sauerstoff-

atom carbonylartig stark und die anderen beiden Sauerstoffatome schwächer an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Wahrscheinlich besteht auch eine kovalente Bindung zwischen den beiden äquivalenten Sauerstoffatomen.  $CO_3$  zerfällt bei der Photolyse mit sichtbarem und ultravioletem Licht in  $CO_2$  und Sauerstoffatome. / J. chem. Physics 45, 4469 (1966) / -Hz. [Rd 664]

Über die Synthese von Thiepin-1,1-dioxid (1) berichtet W. L. Mock. Bisher waren nur Benzothiepin-1,1-dioxide zugänglich. 1,6-Addition von  $SO_2$  an cis-Hexatrien in Äther bei Raumtemperatur gibt 2,7-Dihydrothiepin-1,1-dioxid (2),  $F_p = 107-108^\circ C$ , das bei katalytischer Hydrierung das Hexahydroderivat liefert,  $F_p = 70-71^\circ C$ . Bromierung von (2) in Chloroform führt zu cis- oder trans-3,4-Dibrom-2,3,4,7-tetrahydrothiepin-1,1-dioxid (3),  $F_p = 128-129^\circ C$ ,



dessen Behandlung mit Triäthylamin in Benzol bei  $25^\circ C$  Thiepin-1,1-dioxid (1),  $F_p = 117-118^\circ C$ , ergibt. (1) zersetzt sich bei  $100^\circ C$  zu Benzol und  $SO_2$ , wahrscheinlich über ein Episulfon als Zwischenstufe. (1) ist anscheinend nicht planar. / J. Amer. chem. Soc. 89, 1281 (1967) / -Ma. [Rd 700]