

schinskis^[3] 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^[*]

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 °K) alle Substanzen einen normalen Effekt zeigen, denn in diesem Bereich können die Gitterschwingungen, deren charakteristische Temperaturen Θ meist unter 100 °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

R UNDSCHAU

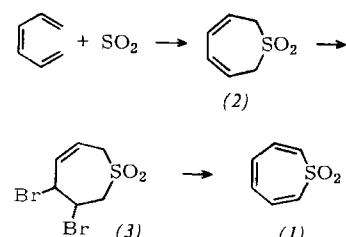
Über Thiolate des Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks berichten D. C. Bradley und C. H. Marsh. Die Kobalt- und Nickelthiolate gewinnt man durch Umsetzen von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ bzw. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ oder $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in einer C_2H_5OH/NH_3 -Lösung durch Thiol(RSH)-Zusatz (Molverh. ca. 1:2) ($R = C_2H_5, C_3H_7, i-C_3H_7, t-C_4H_7, C_5H_{11}, C_6H_5$). 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 °C beständig und tauschen mit höheren Thiolen aus.

Die Kupfer(II)-thiolate, z. B. $CuS-i-C_3H_7, CuS-C_5H_{11}$, sind fahlgelb, diamagnetisch, fest und bis etwa 200 °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 °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 3d⁶- bis 3d¹⁰-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 °K mit Vakuum-UV aus einer Xenon-Resonanzlampe; Photolyse von Ozon in einer Matrix aus festem CO_2 bei 50–60 °K mit der 2537 Å-Quecksilberlinie; Radiofrequenzentladung in gasförmigem CO_2 und Einfrieren der Produkte bei 50 °–70 °K. Spektroskopische Untersuchungen, z. T. mit isotopen-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 ultraviolettem 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 °C, das bei katalytischer Hydrierung das Hexahydroderivat liefert, $F_p = 70$ –71 °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 °C,



dessen Behandlung mit Triäthylamin in Benzol bei 25 °C Thiepin-1,1-dioxid (1), $F_p = 117$ –118 °C, ergibt. (1) zerstetzt sich bei 100 °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]