

Eine verschiedene Hydroxyprotonabspaltung bei der Eigendissoziation des Farbstoffes im Vergleich zur Bildung eines protonierten Metallchelates muß bei der Formulierung der Komplexkonstanten berücksichtigt werden; ebenso die Bildung von Hydroxychelaten für In, Ga, Tl^{III} im Hydrolysebereich dieser Ionen. Die Acidität des *p*-Hydroxyprotons wird durch die Bildung eines stabilen protonierten Metallchelates oder auch in Lösungen mit einem Überschuß an Metallionen hoher Wertigkeit beträchtlich erhöht. PAN und TAN geben bevorzugt koordinativ gesättigte Metallchelate, die sich auch in wenig polaren Lösungsmitteln lösen. Die Bildung von 1:3- und 1:4-Chelaten bei den Lanthaniden ist eine Ausnahme von der sonst streng eingehaltenen Dreizähnigkeit. Die Stabilität der Metallchelate der N-heterocyclischen Azofarbstoffe sowie auch die Komplexbildungstendenz der Metallionen mit dieser Ligandengruppe sind bis auf wenige Ausnahmen der Elektronegativität der Metalle (bezogen an deren Wertigkeit) direkt proportional:

$\text{PdII} > \text{CuII} > \text{UO}_2^{2+} > \text{FeII} > \text{NiII} \sim \text{CoII} > \text{PbII} > \text{Zn} > \text{Cd} \sim \text{MnII}; \text{TlIII} > \text{Bi} > \text{Ga} > \text{FeIII} > \text{In} > \text{Sc} > \text{Al} > \text{Lanthanide} > \text{Y} > \text{La}.$

Dabei geben Thiazolazofarbstoffe weniger stabile Chelate als Pyridinazofarbstoffe.

Die Koordination der Metalle verläuft über zwei Stufen: zuerst wird der heterocyclische Stickstoff gebunden, danach werden über den *o*-Hydroxysauerstoff und das fernere Stickstoffatom der Azogruppe (bezogen auf den heterocyclischen Stickstoff) die Chelatringe geschlossen.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 23. November und

GDCh-Ortsverband Saar, am 24. November 1967] [VB 126]

Beiträge zur präparativen Chemie von Chalkogeniden

Von A. Rabenau (Votr.) und H. Rau[*]

Setzt man Schwefelwasserstoff in Gegenwart von freiem Halogenwasserstoff mit der wäßrigen Lösung eines Bleisalzes um, so fällt nicht unmittelbar schwarzes PbS, sondern es bilden sich Niederschläge, deren Farbe von gelb über orange nach rot und schließlich über braun nach schwarz wechselt. Die Frage nach der Natur dieser Niederschläge ist ein altes Problem der präparativen Chemie. Bereits 1836 schrieb Hünefeld^[1] dem aus einer chlorwasserstoffhaltigen Lösung erhaltenen roten Niederschlag die Zusammensetzung $3 \text{PbS} \cdot 2 \text{PbCl}_2$ zu. Parmentier^[2] isolierte aus chlor- und bromwasserstoffhaltigen Lösungen rote Niederschläge, denen nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{PbS} \cdot \text{PbCl}_2$ bzw. $\text{PbS} \cdot \text{PbBr}_2$ zukommen soll. Lenher^[3] fand $\text{PbS} \cdot 4 \text{PbJ}_2$. Da wegen der geringen Beständigkeit der Niederschläge eine präparative Trennung eventuell vorliegender Gemenge mehrerer Phasen nicht möglich war und eine röntgenographische Kontrolle zu jener

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau und Dr. H. Rau
Philips Zentrallaboratorium GmbH
Laboratorium Aachen
51 Aachen, Postfach 450

[1] J. Hünefeld, J. prakt. Chem. 7, 27 (1836).

[2] F. Parmentier, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 114, 298 (1892).

[3] V. Lenher, J. Amer. chem. Soc. 17, 511 (1895).

Zeit nicht zur Verfügung stand, blieb die Frage der Existenz von Bleisulfidhalogeniden offen.

Bei der Hydrothermalsynthese von PbS in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren^[4] haben wir tiefrote Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Pb}_5\text{S}_2\text{J}_6$ (1) und $\text{Pb}_7\text{S}_2\text{Br}_{10}$ (2) isoliert^[5]. Nach thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen handelt es sich um stabile ternäre Phasen in den pseudobinären Systemen $\text{PbS}-\text{PbJ}_2$ bzw. $\text{PbS}-\text{PbBr}_2$; sie zerfallen peritektisch bei 418 (1) bzw. 381 °C (2). Die Analyse der d-Werte einer Verbindung „ $\text{PbS} \cdot \text{PbBr}_2$ “^[6] zeigte, daß das Präparat aus (2) und PbBr_2 bestand.

Fällungsversuche aus bromwasserstoffhaltigen Lösungen ergaben, daß sich die Niederschläge – je nach der Konzentration an HBr – aus PbS, (2) und einer noch nicht identifizierten Phase in wechselnden Mengenverhältnissen zusammensetzen.

Bei der Hydrothermalsynthese in konzentrierter Salzsäure wurden außer PbCl_2 und PbS keine weiteren Kristalle beobachtet. Dagegen wird eine ternäre Phase Pb_4SCl_6 (3) beim raschen Abkühlen von Schmelzen im System $\text{PbS}-\text{PbCl}_2$ gefunden; sie wird in reiner kristalliner Form beim Abschrecken einer Schmelze dieser Zusammensetzung von 600 °C erhalten. Die Verbindung ist metastabil und zerfällt beim Anlassen auf Temperaturen zwischen 200 und 450 °C (Eutektikum) in die binären Komponenten.

[GDCh-Ortsverband Hannover,
am 14. Dezember 1967]

[VB 131]

[4] H. Rau u. A. Rabenau, Solid State Commun. 5, 331 (1967).

[5] A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, Naturwissenschaften 55, 82 (1968).

[6] ASTM-Index 1958, 4-0383.

Kinetische Untersuchungen mit festen Elektrolyten

Von H. Rickert[*]

Galvanische Ketten mit festen Elektrolyten haben zwei für kinetische Untersuchungen wichtigen Eigenschaften: 1. können in geeignet aufgebauten Ketten mit Hilfe des elektrischen Stromes Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden, 2. gibt die EMK galvanischer Ketten thermodynamische Aussagen, insbesondere über chemische Potentiale oder Aktivitäten. Die Kombination der Geschwindigkeitsmessung mit der Bestimmung thermodynamischer Größen erlaubt oft die Analyse von kinetischen Vorgängen. Vier typische Beispiele werden diskutiert:

- a) die Sauerstoffdiffusion in festen und flüssigen Metallen,
- b) die Verdampfung und Kondensation von Schwefel, Selen und Jod aus ihren und auf ihre festen Metallverbindungen (einschließlich der Beschreibung von elektrochemischen Knudsen-Zellen zur Untersuchung der Thermodynamik von Dämpfen, z.B. Schwefel- und Selendampf),
- c) der Durchtritt von Ag-Ionen und Elektronen durch die Phasengrenze $\text{Ag}_{\text{fest}}/\text{Ag}_2\text{S}_{\text{fest}}$,
- d) die Kinetik der Bildung von NiS_{fest} auf Ni bei 400 °C.

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

[VB 125]

[*] Doz. Dr. H. Rickert
Institut für Physikalische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12