

(1) und (2) bilden bei Raumtemperatur gelbe bzw. gelbbraune Kristalle, die bei 70 bzw. 80–90 °C/1 Torr unzerlegt sublimieren und sich unter Stickstoff erst bei 180 bis 190 °C zersetzen. Beide Verbindungen sind in unpolaren Solventien gut löslich und werden im gelösten sowie im kristallinen Zustand durch Luftsauerstoff nur langsam oxidiert. Sie haben somit nicht mehr den pyrophoren Charakter des $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ ^[1]. NMR-Messungen zeigen wiederum Diamagnetismus an.

In den ¹H-NMR-Spektren^[6] treten neben den Resonanzen der $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Protonen die vielfach aufgespaltenen Signale der Hydridliganden auf. (1) zeigt hierfür bei 20 °C das symmetrische 1:4:6:4:1-Quintett mit $|\text{J}(\text{HCoP}_4)| = 32 \text{ Hz}$ und $\tau = 26.5 \text{ ppm}$ gegen TMS. Der rasche Platzwechsel der axialen und äquatorialen Phosphanliganden führt offenbar schon bei Raumtemperatur zur völligen NMR-Äquilibrierung der Phosphoratome an der trigonalen Bipyramide.

Bei (2) stellt sich die H_2Fe -Resonanz wenig unterhalb Raumtemperatur noch als Dublett von Triplets dar, das erst beim Erwärmen auf > 30 °C zu kollabieren beginnt. Für die somit bei 10 °C noch nicht äquivalenten Paare axialer und äquatorialer Phosphoratome einer *cis*-oktaedrischen Konfiguration wurden die Werte $|\text{J}(\text{H}_2\text{FeP}_{\text{cis}})| = 72$ und $|\text{J}(\text{H}_2\text{FeP}_{\text{trans}})| = 26 \text{ Hz}$ gemessen ($\tau = 23.3 \text{ ppm}$). In (2) ist somit der Ligandenplatzwechsel nicht nur gegenüber der Kobaltverbindung (1), sondern auch gegenüber analogen oktaedrischen Hydriden vom Typ L_4FeH_2 stark verlangsamt^[2–3]. Hierfür dürften vor allem sterische Gründe verantwortlich sein. Es ergaben sich keine Hinweise auf die Existenz eines *trans*-oktaedrischen Isomeren.

Die IR-Spektren von (1) und (2) enthalten jeweils starke Absorptionen im Metallhydrid-Bereich, die mit $\nu\text{CoH} = 1885$ und mit $\nu\text{FeH}_2 = 1795 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber den entspre-

chenden Banden der analogen PF_3 -Komplexe^[5] nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.

Besonders bemerkenswert ist, daß die Hydridwasserstoffatome in (1) und (2) im Gegensatz zu denen analoger Carbonyl- oder Trifluorophosphanmetallhydride *keinen sauren Charakter* mehr zeigen. Weder mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Laugen noch mit der außerordentlich starken Base Trimethylmethylenphosphoran^[7] kann eine Deprotonierung zum Anion $[\text{Co}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]^-$ bzw. $[\text{Fe}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_4]^{2-}$ erreicht werden. Selbst längeres Erwärmen eines Gemisches aus $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ und (1) auf 80 °C bewirkt keinen Protonentransfer. Diese Beobachtungen unterstreichen die Bedeutung des induktiven Effekts der phosphorständigen Liganden für die Reaktivität der Metallhydridfunktion.

Eingegangen am 3. August 1970 [Z 283b]

[*] Dr. H. F. Klein

Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 82, 885 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 11 (1970).

[2] F. N. Tebbe, P. Meakin, J. P. Jesson u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 1068 (1970).

[3] P. Meakin, L. J. Guggenberger, J. P. Jesson, D. H. Gerlach, F. N. Tebbe, W. G. Peet u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3482 (1970).

[4] W. Kruse u. R. H. Atalla, *Chem. Commun.* 1968, 921.

[5] Th. Kruck, *Angew. Chem.* 79, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 53 (1967).

[6] Ich danke Herrn Dr. D. Scheutzw, Würzburg, für die Aufnahme zahlreicher Spektren im Hochfeldbereich $\tau > 10 \text{ ppm}$.

[7] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

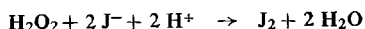
Katalysierte Reaktionen in der analytischen Chemie

Von Dieter Klockow[*]

Kinetische Analysenverfahren unter Anwendung katalysierter Reaktionen sind heute zu einem äußerst wichtigen Teilgebiet der Spurenanalytik geworden. Mit zum Teil ausgeprägter Selektivität (besonders bei enzymatischen Reaktionen) können katalytisch aktive Substanzen im Konzentrationsbereich von einigen ppm bis herunter zu Bruchteilen von ppb erfaßt werden.

Die Methoden zur Bestimmung von Katalysatorkonzentrationen aus kinetischen Daten lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen, in differentielle Methoden (differentielle Form der Geschwindigkeitsgleichung) und integrale Methoden (integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung). Die erstgenannten Methoden sind auf einen relativ kurzen Abschnitt des Reaktionsablaufes begrenzt, in welchem die Konzentrationen der Reaktionspartner und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch konstant bleiben.

Als Variante dieser differentiellen Methoden ist ein kürzlich beschriebenes Bestimmungsverfahren für Molybdänspuren (0.01–0.2 ppm) anzusehen, bei dem man mit einem Potentiostaten arbeitet^[1]. Hierbei wird der Ablauf der durch Molybdän katalysierten Reaktion



messend verfolgt. Ein Reaktionspartner (Wasserstoffperoxid) wird im Überschuß vorgegeben und der andere (Jodid) in Form einer Standardlösung aus einer automatischen Bürette in dem Maße zum Reaktionsgemisch zugeetzt, wie dies zum Aufrechterhalten eines definierten, vorgegebenen elektrochemischen Potentials erforderlich ist.

Die registrierte Zugabegeschwindigkeit der Bürette ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit für die Katalysatorkonzentration.

Mit der gleichen Arbeitstechnik wurde auch die durch Zirconium katalysierte Reaktion zwischen Perborat und Jodid untersucht. Unter geeigneten Bedingungen wirkt Fluorid in diesem System stark inhibierend und kann dementsprechend in sehr geringen Konzentrationen (0.4–4 ppb) bestimmt werden^[2].

Eine interessante neue Anwendung haben katalysierte Reaktionen bei der Endpunktsindikation in der Maßanalyse gefunden. Wird ein Katalysator K, der die Reaktion zwischen zwei Stoffen A und B beschleunigt, durch eine schnelle Reaktion mit einem Inhibitor R stöchiometrisch blockiert, so kann bei einer Titration von R mit einer Lösung von K in Anwesenheit von A und B als Indikatorgemisch der Endpunkt am Ablauf der Reaktion zwischen A und B erkannt werden. Als Beispiel diene die Titration von Ag^+ -Ionen (R) mit Jodidmaßlösung (K) unter Verwen-

[*] Dr. D. Klockow

Chemisches Laboratorium der Universität,
Lehrstuhl für Analytische Chemie
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Weisz, D. Klockow u. H. Ludwig, *Talanta* 16, 921 (1969).

[2] D. Klockow, H. Ludwig u. M. A. Girardo, *Anal. Chem.*, im Druck.

[3] H. Weisz u. U. Muschelknautz, *Z. Anal. Chem.* 215, 17 (1966).

[4] H. Weisz u. T. Janjič, *Z. Anal. Chem.* 227, 1 (1967).

[5] H. Weisz u. D. Klockow, *Z. Anal. Chem.* 232, 321 (1967).

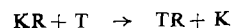
[6] H. Weisz, T. Kiss u. D. Klockow, *Z. Anal. Chem.* 247, 244 (1969); H. Weisz u. T. Kiss, *ibid.* 249, 302 (1970).

[7] D. Klockow u. L. García Beltrán, *Z. Anal. Chem.* 249, 304 (1970).

dung der jodidkatalysierten Reaktion zwischen Ce^{IV} und As^{III} (A und B).

Derartige Titrationen, bei denen ein Katalysator die Reaktion am Endpunkt auslöst, wurden auf fällungsanalytische^[3] und chelatometrische^[3,4] Bestimmungen angewendet. Der große Stoffumsatz am Endpunkt kann visuell oder auch instrumentell, z. B. potentiometrisch^[5] oder thermometrisch^[6], indiziert werden. Weiterhin läßt sich das von der Chelatometrie her bekannte Substitutionsprinzip für solche Titrationen heranziehen^[7]: Der Katalysator wird in

„gebremster“ inaktiver Form als KR zusammen mit A und B der zu titrierenden Probelösung zugesetzt und nach Überschreiten des Endpunkts durch den Titranten T deblockiert.

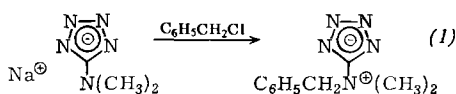


Hierdurch wird gleichzeitig die Indikatorreaktion gestartet.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 15. Mai 1970 in Freiburg] [V 253]

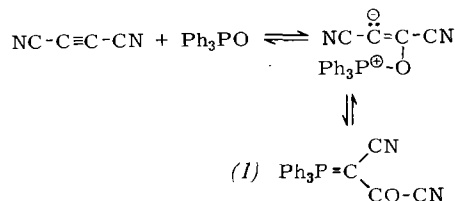
RUNDSCHAU

5-Tetrazolyl-ylide untersuchten *L. Huff, D. M. Forkey, D. W. Moore* und *R. A. Henry*. Bei der Umsetzung von 5-Dimethylaminotetrazol mit Benzylchlorid in wäßrig/äthanolischer Natronlauge entstand neben den erwarteten 1- und 2-Benzylderivaten auch das wasserlösliche Ylid (1), $\text{Fp} =$



205 °C, 29% Ausbeute. Analog ließ sich das Äthylderivat erhalten. Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum gestützt. Eine Suspension von (1) in wasserfreiem Äthanol ist bei Raumtemperatur wochenlang haltbar. / *J. Org. Chem.* 35, 2074 (1970) / —Kr. [Rd 245]

Umgekehrte Wittig-Reaktionen untersuchte *E. Ciganek*. Während sich bei der Wittig-Reaktion eine P—O-Bindung bildet, wird sie bei der umgekehrten Wittig-Reaktion gespalten. So reagieren Dicyanacetylen und Triphenylphosphinoxid in Benzol bei 160 °C in 78% Ausbeute zum Phosphoran (1). Beim Erhitzen auf 300 °C zerfällt es wieder in die Ausgangsverbindungen. Andere Acetylene geben diese Re-



aktion nicht. Mit Triphenylarsinoxid dagegen lassen sich u.a. auch Methyl-propiolat, Dimethyl-acetylendicarboxylat und Hexafluor-2-buten zu analogen Verbindungen umsetzen. / *J. Org. Chem.* 35, 1725 (1970) / —Kr. [Rd 246]

Die Darstellung von Selenheptathiocenen, S_7Se , gelang *R. Cooper* und *J. V. Culka* durch Kondensation von S_7Cl_2 mit H_2Se . Beide Reaktionspartner, in CS_2 gelöst, wurden getrennt sehr langsam in wasserfreien, auf 15 °C gekühlten Diäthyläther eingetropft. Nach Abziehen eines Teils des Lösungsmittels und Abkühlen kristallisierte S_7Se in gelben Nadeln aus. Bei höheren Temperaturen disproportioniert die Verbindung zu selenreicheren achttatomigen Molekülen, wie sich massenspektroskopisch nachweisen ließ. Sehr starke Massenlinien werden von S_8 und S_2 verursacht. / *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1857 (1970) / —Kr. [Rd 242]

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unter der Direktion von *Margot Becke-Goehring*. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. [*].

System-Nr. 6: Chlor. Ergänzungsband, Teil B, 2. Schluß der Verbindungen. Nachweis und Bestimmung. Hauptredakteur: *Hans Karl Kugler*. 1969. IV, XIX, 308 S., 40 Abb., Ln. DM 376.—.

Der vorliegende Ergänzungsband beschreibt die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor. Die Literatur ist bis Ende 1966 vollständig ausgewertet und bis 1968 weitgehend berücksichtigt. Die Lieferung schließt die Monographie des Elements Chlor ab. Sie ist jedoch auch unabhängig von den früheren Teilen benutzbar, soweit es sich um das bearbeitete Sachgebiet handelt. Ein auf den neuesten Stand gebrachtes Sammelwerk über den behandelten Gegenstand ist gerade deshalb von großem Wert, weil im zurückliegenden Jahrzehnt auf der Suche nach starken Oxidationsmitteln für Raketentreibstoffe die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor Mittelpunkt einer intensiven Forschung waren.

Von den erst kürzlich bekannt gewordenen Chlor-Sauerstoff-Verbindungen sei nur das Cl_2O_3 erwähnt. Fortgeschrittene Techniken erlauben mehr und mehr auch eingehende Untersuchungen an unbeständigen Radikalen, von denen hier

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 79, 105 (1967).

ClClO , ClO , ClOO und ClO_4 genannt seien. 106 Seiten sind den Sauerstoffsäuren des Chlors gewidmet, ohne daß jedoch auf diesem Gebiet prinzipiell Neues hervorzuheben wäre. Ähnliches gilt für eine Reihe lange bekannter Chlor-Stickstoff-Verbindungen wie NCl_3 oder Nitrosyl- und Nitrylchlorid. Zahlreich sind dagegen die neuen Befunde bei den entsprechenden Perchloraten oder beim Dichlorfluoramin, NCl_2F , und Chlordifluoramin, NClF_2 (S. 588: Druckfehler in der Überschrift!).

Von den brandneuen Verbindungen aus dem Kapitel Chlor und Fluor sei auf das aus den Elementen beim Erhitzen unter Anwendung eines großen Fluorüberschusses zugängliche ClF_5 sowie auf die Difluorochlorate(I) und Tetrafluorochlorate(III) hingewiesen.

Auch die Klasse der Chlor-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen ist um einige neue Vertreter bereichert worden. Es sind jetzt die Verbindungen ClOF , ClO_2F , $(\text{ClO}_2\text{F}_3)_n$, ClO_3F und ClO_4F bekannt.

Ein abschließendes Kapitel vermittelt einen Überblick über die Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Chlor und seine Verbindungen sowie für die Chlorisotopen.

System-Nr. 47: Blei. Teil C, Lieferung 1: Technische Darstellung von Blei, Verbindungen des Bleis (Blei und Edalgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor). Hauptredakteur: *G. Hantke*. 1969. IV, XXII, 346 S., 69 Abb., Ln. DM 421.—.

Lieferung 1 beschreibt zunächst auf 46 Seiten die Metallurgie des Bleis. Einer kurzen Übersicht über die Rohstoffe folgt