

- [2] Vgl. beispielsweise P. Binger, B. Biedenbach, *Chem. Ber.* 120 (1987) 601.
- [3] a) J. P. Visser, A. J. Schipperijn, J. Lukas, D. Bright, J. J. deBoer, *Chem. Commun.* 1971, 1266; b) S. Fredericks, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 350; c) H. Lehmkuhl, R. Paul, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Benn, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1147.
- [4] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.
- [5] a) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205; b) T. Valeri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1093.
- [6] a) R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* 7 (1988) 2239; b) R. P. Hughes, M. E. King, D. J. Robinson, J. M. Spotts, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8919.
- [7] M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7802.
- [8] a) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7282; b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 684.
- [9] 5: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 15.288(3)$ ,  $b = 10.004(3)$ ,  $c = 16.559(4)$  Å,  $\beta = 107.94(2)^\circ$ ,  $V = 2409(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.24$  g cm<sup>-3</sup>, Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer. Datensammlung:  $T = 300$  K, Wykoff-Scan,  $\omega = 1.5\text{--}29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ , 4517 unabhängige Reflexe mit  $4.0 < 2\theta < 51.0^\circ$ , davon 3586 mit  $|F_o| > 6\sigma(F_o)$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS).  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.049$ . Restelektronendichte  $1.8 \text{ e Å}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1546.
- [11] Vgl. K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.): *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [12] K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 309.
- [13] H. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 193.

## Thermischer und lichtinduzierter Spinübergang in einen metastabilen Low-spin-Zustand in $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ \*\*

Von Philipp Gütllich\* und Peter Poganiuch

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Thermischer Spinübergang (spin crossover) in Koordinationsverbindungen von 3d-Übergangsmetallen ist seit vielen Jahren wohl bekannt. Besonders in der Komplexchemie von Eisen(II) ist der High-Spin(HS)  $\leftrightarrow$  Low-Spin(LS)-Übergang<sup>[1]</sup> mit einer Reihe von physikalischen Methoden gut erforscht<sup>[2, 3]</sup>. Bei unseren Untersuchungen am Spin-crossover-System  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-Propyltetrazol) entdeckten wir ein faszinierendes neuartiges photophysikalische Phänomen, das wir „Light-Induced Excited Spin State Trapping“ (LIESST) nannten<sup>[4–5]</sup>. Durch Einstrahlen von grünem Licht ( $\lambda \approx 550$  nm) in die  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Absorptionsbande läßt sich bei hinreichend tiefer Temperatur ( $T \leq 50$  K) der stabile LS-Zustand dieses Komplexes quantitativ in einen metastabilen HS-Zustand umwandeln, dessen Lebensdauer dann nahezu unbegrenzt sein kann. Der Mechanismus konnte geklärt werden<sup>[5]</sup>. Entscheidend ist, daß der  $^3T_1$ -Zu-

stand energetisch tiefer liegt als der  $^1T_1$ -Zustand, da dies ein zweimaliges Intersystem Crossing ermöglicht, das schließlich zum  $^5T_2$ -Zustand führt:  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$ . LIESST gelang inzwischen bei mehreren Spin-crossover-Systemen<sup>[6–9]</sup>, sogar wenn diese in Polymerfolie eingebettet waren<sup>[10]</sup>. Es konnte auch gezeigt werden, daß der metastabile HS( $^5T_2$ )-Zustand durch Einstrahlen von rotem Licht ( $\lambda \approx 750$  nm) in die  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande, wieder über zweimaliges Intersystem Crossing  $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$ , in den stabilen LS-Zustand „zurückgeschaltet“ werden kann<sup>[11]</sup>.

Auch über LIESST durch Bestrahlen eines Eisen(II)-Komplexes mit HS-Grundzustand ( $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ ) mit rotem Licht bei tiefen Temperaturen, das zu einem metastabilen LS-Zustand mit extrem langer Lebensdauer (Wochen) führt, konnten wir kürzlich berichten<sup>[12]</sup>. Diesen Prozeß kürzen wir mit LIESST(H  $\rightarrow$  L) ab, zur Unterscheidung vom ursprünglichen LIESST, das jetzt das Kürzel LIESST(L  $\rightarrow$  H) erhält. Auch im Falle von LIESST(H  $\rightarrow$  L) läßt sich der metastabile Zustand in den stabilen Zustand „zurückschalten“ (hier durch Einstrahlen von grünem Licht)<sup>[12]</sup>. Der Mechanismus der Bildung und die Bedingungen für eine lange Lebensdauer des metastabilen LS( $^1A_1$ )-Zustands gehen aus Abbildung 1 hervor: Mit rotem Licht

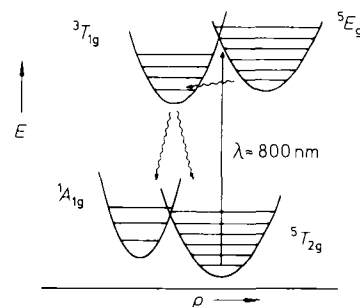


Abb. 1. Zum Mechanismus des LIESST(H  $\rightarrow$  L)-Prozesses.  $\rho = A_1$ -Schwingungskordinate.

wird der  $^5T_{2g}$ -Zustand in den  $^5E_g$ -Zustand angeregt. Dieser zerfällt, begünstigt durch Spin-Bahn-Kopplung, über Intersystem Crossing in den  $^3T_{1g}$ -Zustand. Innerhalb von Nanosekunden zerfällt auch dieser Zwischenzustand, wiederum durch Intersystem Crossing, in den metastabilen  $^1A_{1g}$ -Zustand. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit könnte der  $^3T_{1g}$ -Zustand auch in den  $^5T_{2g}$ -Grundzustand relaxieren. Aber durch das andauernde Einstrahlen in den  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Übergang (die Einschaltdauer der Lampe ist um viele Größenordnungen länger als die Lebensdauer der beteiligten Zustände) kann das System vollständig in den LS( $^1A_1$ )-Zustand „gepumpt“ werden. Entscheidend für eine möglichst lange Lebensdauer des metastabilen  $^1A_1$ -Zustands ist eine möglichst hohe Barriere zwischen  $^1A_1$ - und  $^5T_2$ -Zustand, die durch eine möglichst kleine Energiedifferenz zwischen den tiefsten Schwingungsniveaus und durch möglichst große Unterschiede in den Metall-Ligand-Abständen von  $^5T_2$ - und  $^1A_1$ -Zustand erreicht werden kann.

Mit der Komplexverbindung  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  1 (mtz = 1-Methyl-1H-tetrazol) stellen wir nun ein zweites Beispiel mit LIESST(H  $\rightarrow$  L) vor. 1 zeigt ein komplexes magnetisches Verhalten, das durch einen thermischen Spinübergang mit Hysterese ( $T_c \downarrow = 158$  K,  $T_c \uparrow = 174$  K) und eine vom Spinübergang unabhängige Phasenänderung bestimmt ist.  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-spektroskopische Messungen bei mehreren Temperaturen bestätigen die Ergebnisse der magnetischen Messungen und liefern darüber hinaus Informationen über die zwei offenbar unterschiedlichen Eisen(II)-

[\*] Prof. Dr. P. Gütllich  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Staudinger Weg 9, W-6500 Mainz  
Dr. P. Poganiuch  
Ammoniaklaboratorium ZAA/1  
BASF AG  
W-6700 Ludwigshafen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – mtz = 1-Methyl-1H-tetrazol.

Umgebungen in diesem System (Abb. 2). Von 295 bis etwa 190 K zeigen die Mößbauer-Spektren nur ein asymmetrisches (Textur!) Quadrupoldublett, das für Eisen(II)-HS typische Parameter hat. Unter 190 K findet eine Umwandlung (mit Hysterese von nur ca. 8 K Breite) in ein anderes Eisen(II)-HS (HS1  $\rightarrow$  HS2) statt, die bei ca. 175 K abgeschlossen ist. Bei noch niedrigerer Temperatur erfolgt auf diesem

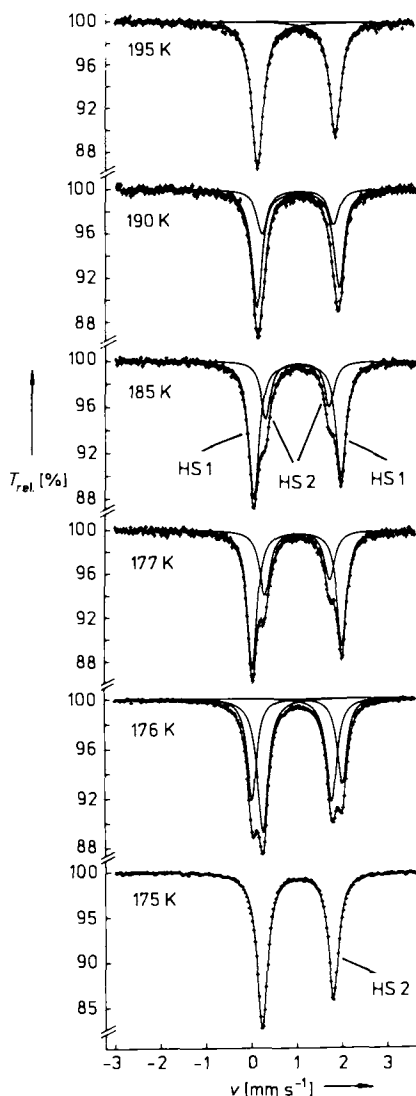


Abb. 2.  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren von I im Bereich  $T = 195\text{--}175\text{ K}$ , in dem Veränderungen im Gitter und damit verbunden eine Umwandlung HS1  $\rightarrow$  HS2 erfolgen.  $T_{\text{rel}}$  = relative Transmission,  $v$  = Geschwindigkeit.

Gitterplatz der erwähnte thermische Spinübergang, der bei ca. 140 K mit einem konstant bleibenden HS-Anteil von 65 % abgeschlossen ist (Abb. 3). Beim Aufheizen findet man im relativen Flächenanteil des HS2 zugeordneten Dubletts eine Hysterese, die mit gleicher Breite (16 K) und im gleichen Temperaturbereich wie bei den Suszeptibilitätsmessungen auftritt. Sie dürfte auf einer kristallographischen Phasenänderung beruhen, die den thermischen Spinübergang begleitet. Für LIESST-Untersuchungen haben wir von I bei 20 K ein Mößbauer-Spektrum aufgenommen (Abb. 4 oben). Die beiden äußeren Resonanzsignale gehören zum HS2 ( $^5T_2$ -Zustand, das innere zum LS( $^1A_1$ )-Zustand. Nach Bestrahlung mit vorwiegend grünem Licht ( $\lambda \approx 350\text{--}650\text{ nm}$  mit Xenon-Lampe und Filtern) bei 20 K war das Mößbauer-Spektrum unverändert, d. h. LIESST(L  $\rightarrow$  H) tritt unter diesen Bedingungen nicht auf. Die Ursache dafür ist, daß die Lebensdauer

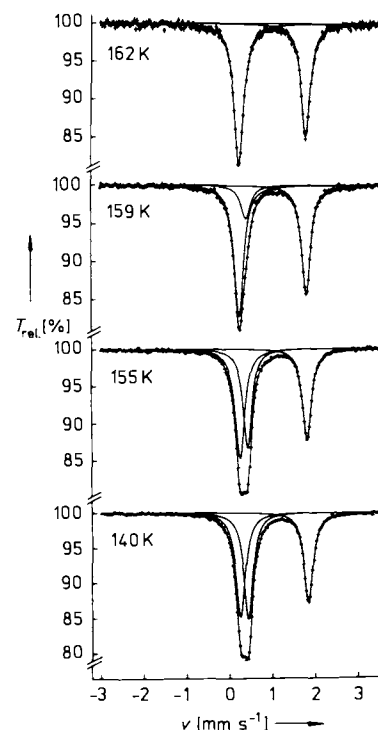


Abb. 3.  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren von I im Temperaturbereich, in dem der thermische Spinübergang  $^5T_2(\text{HS}) \leftrightarrow ^1A_1(\text{LS})$  mit ca. 65 % HS-Restanteil bei 140 K stattfindet.

er des metastabilen HS-Zustands weniger als eine Minute beträgt und damit für einen Nachweis dieses Zustands im Mößbauer-Experiment zu kurz ist.

In einem weiteren Experiment, wiederum bei 20 K, bestrahlten wir die Probe mit rotem Licht ( $\lambda \leq 700\text{ nm}$ ). Das anschließend aufgenommene Mößbauer-Spektrum (Abb. 4 Mitte) zeigt ganz deutlich, daß die Intensität des HS2-Dubletts ab- und die des Singulets zugenommen hat. Zweifels- ohne hat eine lichtinduzierte Umwandlung vom stabilen  $^5T_2$ -Zustand in einen metastabilen  $^1A_1$ -Zustand entsprechend

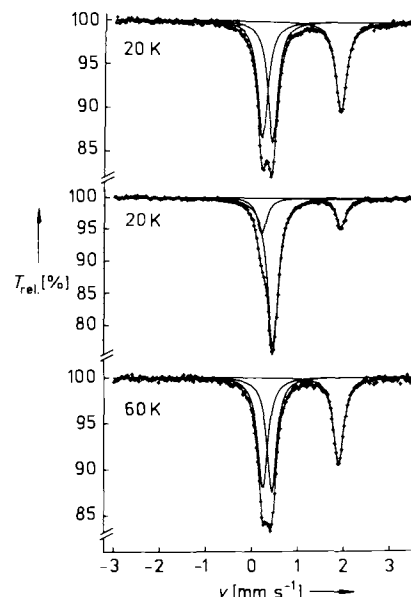


Abb. 4.  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren bei 20 K vor Bestrahlung (oben) und nach Bestrahlung mit rotem Licht (Mitte) sowie nach anschließendem Erwärmen auf 60 K (unten). Das durch das Bestrahlen ausgelöste LIESST(H  $\rightarrow$  L) wird an der Abnahme der Intensität des HS2-Dubletts (äußere Linien) und der Zunahme der Intensität des LS-Singulets deutlich.

dem in Abbildung 1 erläuterten Mechanismus stattgefunden. Die Tatsache, daß im hier beschriebenen Experiment der HS2-Zustand von 65 % (Resonanzflächenanteil) nur auf 27 % zurückgegangen ist, ist lediglich auf die breitbandige Einstrahlung zurückzuführen. Der Wellenlängenbereich von  $\lambda \geq 700$  nm bewirkt zwar den Übergang  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ , für den eine Energie von  $12\,200\text{ cm}^{-1}$  erforderlich ist<sup>[5, 11, 12]</sup>, regt aber zugleich die sehr schwache und breite  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$ -Bande bei ca.  $10\,300\text{ cm}^{-1}$  an; über diesen Weg, nämlich  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$ , kann auch LIESST(L  $\rightarrow$  H) auftreten, wie A. Hauser in unserem Arbeitskreis kürzlich zeigen konnte<sup>[13]</sup>.

Die Lebensdauer des durch LIESST(H  $\rightarrow$  L) erzeugten metastabilen LS-Zustands liegt in der Größenordnung von Tagen bei  $T = 20$  K. Bei  $T \approx 40$  K tritt merklicher Zerfall in den stabilen HS2-Zustand auf (Anstieg von 27 auf 45 % HS2-Dublettanteil im Mößbauer-Spektrum in 24 h). Ein nach Erwärmen auf 60 K aufgenommenes Mößbauer-Spektrum (Abb. 4 unten) ist wieder nahezu identisch mit dem vor der Bestrahlung bei 20 K aufgenommenen Spektrum. Die strahlungslose Relaxation in den Grundzustand erfolgt über nichtadiabatische Multiphononenprozesse<sup>[14, 15]</sup>.

Obwohl sich die beiden Komplexverbindungen **1** und  $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ <sup>[12]</sup>, bei denen durch LIESST(H  $\rightarrow$  L) eine Spinumwandlung vom stabilen HS( $^5T_2$ )-Zustand in einen langlebigen metastabilen LS( $^1A_1$ )-Zustand gelungen ist, nur im Anion unterscheiden, ist ihr Verhalten beim thermischen Spinübergang beträchtlich unterschiedlich; das LIESST(H  $\rightarrow$  L)-Verhalten dagegen ist in beiden Fällen ähnlich.

### Experimentelles

Der Ligand mtz wurde wie in der Literatur [16] beschrieben hergestellt. Zur Synthese von **1** wurde zunächst Eisenpulver in wäßriger, 2 M Trifluormethansulfonsäure (Aldrich) aufgelöst, das überschüssige Eisenpulver abfiltriert und die Lösung vorsichtig unter Stickstoffatmosphäre bis zum Auskristallisieren von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  eingengt. Das abfiltrierte Produkt wurde mit wenig kaltem Wasser und Ether gewaschen. **1** wurde aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung von  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  und mtz im Molverhältnis 1:6 unter Stickstoff erhalten; dabei wurde die Lösung mit einem Sauerstoff-freien Stickstoffstrom bis zum Auskristallisieren von **1** eingengt. Nach Filtrieren und Waschen wurde **1** aus Nitromethan umkristallisiert. Die Werte der Elementaranalyse stimmten mit den theoretischen Werten gut überein.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  wurde mit einem FONER-Magnetometer im Bereich  $20 \leq T \leq 270$  K (He-Durchflußkryostat) in einem Magnetfeld von 1 T gemessen. Die diamagnetische Korrektur für **1** wurde aus einer  $\chi$ -Messung am analog hergestellten Zinkkomplex bei Raumtemperatur ermittelt ( $\chi = -648 \times 10^{-6}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ ). Die Werte des magnetischen Moments wurden bestimmt nach  $\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_m T)^{1/2}$  ( $\chi_m$  = korrigierte molare Suszeptibilität).  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer registriert. Die  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle befand sich auf Raumtemperatur, während der Absorber (eingeschlossen in einen Plexiglasbehälter von ca.  $3\text{ cm}^2$  Fläche, ca.  $7\text{ mg Fe cm}^{-2}$ ) in einem Durchflußkryostaten (CF 506 der Fa. Oxford Instruments) mit lichtdurchlässigen Mylarfenstern montiert war. Die Temperatur am Absorber wurde mit einem direkt an der Probe angebrachten Kohle/Glas-Widerstand gemessen. Die Mößbauer-Signale wurden an Lorentz-Kurven angepaßt.

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4443]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , 134565-01-8;  $[\text{Zn}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ , 134565-02-9.

- [1] Im Rahmen der Ligandenfeldtheorie spricht man hier vom  $^5T_2(O_h) \leftrightarrow ^1A_1(O_h)$ -Übergang in der Näherung regulär-oktaedrischer Symmetrie.
- [2] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 293.
- [3] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **44** (1981) 83.
- [4] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105** (1984) 1.
- [5] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2174.
- [6] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 430.
- [7] P. Poganiuch, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 455.
- [8] R. Herber, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 173.

- [9] A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren, O. A. Rajan, T. M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2621.
- [10] A. Hauser, J. Adler, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **152** (1988) 468.
- [11] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 543.
- [12] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3270.
- [13] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [14] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2918.
- [15] A. Hauser, P. Gülich, *Coord. Chem. Rev.* **97** (1990) 1.
- [16] T. Kamiya, Y. Saito, DE-A P214 7023.5 (1971).

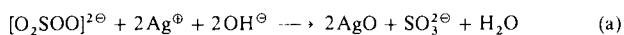
## Neues ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Silber(I,III)-oxid AgO

Von Sabine Kielhorn, Dieter H. Buß, Oskar Glemser\*, Roland Gerner und Gerald Jeske

Silber(I,III)-oxid AgO, ein starkes Oxidationsmittel, wird in der chemischen Verfahrenstechnik und zunehmend für Batterien verwendet<sup>[1]</sup>. Es wird aus Silbersalzlösungen im schwach sauren pH-Bereich durch Oxidation mit Ozon, vornehmlich aber aus alkalischen Silbernitratlösungen bei Temperaturen von 80–90 °C durch Oxidation mit Peroxodisulfat hergestellt<sup>[2]</sup>. Beide Verfahren sind ökonomisch aufwendig<sup>[3, 4]</sup>.

Wir haben nun festgestellt, daß durch Oxidation einer wäßrigen, alkalischen Silbernitratlösung mit Gemischen von Schwefeldioxid und Sauerstoff oder Luft oder mit Gemischen von Sulfidlösungen und Sauerstoff oder Luft AgO mit einer Ausbeute bis zu 98 % hergestellt werden kann. Bei einer Reaktionstemperatur zwischen 70 und 90 °C wird sowohl der pH-Wert der Lösung bei 10.5 bis 10.6 als auch das Oxidationspotential bei 480–600 mV, bezogen auf eine Ag/AgCl-Elektrode, konstant gehalten.

Die Reaktionssuspension soll stets einen kleinen Anteil Sulfid enthalten, ein Überschuß an Sulfid oder SO<sub>2</sub> ist zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen entstehen, wie Arbeiten von Taube et al.<sup>[5]</sup> vermuten lassen, über eine Kettenreaktion Peroxoverbindungen der schwefligen Säure. Diese Zwischenprodukte haben ein höheres Oxidationspotential als Sauerstoff im alkalischen Medium. Als Bruttoreaktion kann Gleichung (a) formuliert werden.



Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Silber(I,III)-oxide haben hohe Ladekapazitäten von 408 bis 426 mAh g<sup>-1</sup>; der theoretische Wert liegt bei 497 mAh g<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>.

### Arbeitsvorschriften<sup>[6]</sup>

Zwei Beispiele seien angeführt.

1. In einem 4 L-Rundkolben werden 1.5 L auf 70 °C erhitztes destilliertes Wasser durch Zugabe von 4 mL CO<sub>2</sub>-freier Natronlauge auf einen pH-Wert von 10.55 eingestellt, der während der Fällung auf  $\pm 0.05$  konstant gehalten wird. Durch Zufuhr von SO<sub>2</sub> (1 L h<sup>-1</sup>) und O<sub>2</sub> (500 L h<sup>-1</sup>) erreicht man ein Oxidationspotential von 545–555 mV. Hierauf wird 2 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung so zuge tropft, daß sich das Oxidationspotential nicht ändert. Ausbeute: 93.3 % schwarzes Pulver [7], das im Röntgenbeugungsdiagramm nur die Linien von AgO [8] zeigt.
2. In dem wie bei 1. beschrieben, auf einen pH-Wert von  $10.53 \pm 0.03$  eingestellten destillierten Wasser wird durch Zugabe einer 0.1 M Natriumsulfidlösung (1800 mL h<sup>-1</sup>) ein Oxidationspotential von 600 mV erreicht. Dann wird 2 M

[\*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. S. Kielhorn, Dr. D. H. Buß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen  
Dr. R. Gerner, Dr. G. Jeske  
Degussa, W-6450 Hanau 1