

Nach 2 maliger Fällung aus Aceton-Wasser wurden weitere 71 mg DHP erhalten (Präparat II). Beide Präparate waren rahmfarben; sie enthielten nur Spuren von Stickstoff. Nach Abrechnung der Asche (3–4%) ergab die Elementaranalyse:

DHP I .....	C 66.7	H 6.3	OCH <sub>3</sub> 16.7
DHP II .....	„ 64.5	„ 6.1	„ 17.3
DHP aus Pilzenzym .....	„ 66.9	„ 5.9	„ 16.8
Acetonlignin nach Brauns ..	„ 65.5	„ 5.8	„ 16.0

Bei einem weiteren, frühzeitig unterbrochenen Versuch wurde der krist. Dehydrodiconiferylalkohol in einer Ausbeute von 10% erhalten.

**113. Walter Hieber, Fritz Seel und Hermann Schneider: Raumchemie und Konstitution der Metalcarbonylwasserstoffe\*) \*\*)**  
(**XLIX. Mitteil. über Metalcarbonyle\*\*\***)

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]  
(Eingegangen am 26. Februar 1952)

Es wurden die Dichte und die Oberflächenbehandlung von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff bestimmt und hieraus das Molvolumen und der Parachor dieser Verbindungen berechnet.

Die Molvolumina von Co(CO)<sub>4</sub>H und Fe(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub> sind kleiner als das Molvolumen von Ni(CO)<sub>4</sub>. Hieraus ergibt sich die überraschende Tatsache, daß der Eintritt von Wasserstoffatomen auf den Komplex Me(CO)<sub>4</sub> kontrahierend wirkt. Auch aus dem Parachor der Metalcarbonylhydride ist auf eine besondere Bindungsart des Wasserstoffs zu schließen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Brockway und Mitarbeitern<sup>1)</sup> lassen sich die beobachteten Anomalien valenztheoretisch deuten und Aussagen über die Konstitution der Carbonylhydride machen.

Die Anordnung der schweren Atome von Nickelcarbonyl, Kobalt-nitrosylcarbonyl, Eisennitrosylcarbonyl, Kobaltcarbonylwasserstoff und Eisencarbonylwasserstoff ist durch die Elektronenbeugungsversuche von Brockway und Mitarbeitern<sup>1)</sup> genauestens ermittelt worden. Es handelt sich hier um tetraedrisch gebaute Moleküle mit den nachfolgend in Å angegebenen Abständen zwischen den einzelnen Atomen:

Ni(—C—O) <sub>4</sub>	(O—C—) <sub>3</sub> Co—N—O	(O—C—) <sub>2</sub> Fe(—N—O) <sub>2</sub>
<u>1.82</u> <u>1.15</u> <u>2.97</u>	<u>1.15</u> <u>1.83</u> <u>2.98</u>	<u>1.76</u> <u>1.11</u> <u>2.87</u>
		<u>1.15</u> <u>1.84</u> <u>2.99</u>
Hydride:      (O—C—) <sub>3</sub> Co—C—O	(O—C—) <sub>2</sub> Fe(—C—O) <sub>2</sub>	<u>1.77</u> <u>1.11</u> <u>2.88</u>
<u>1.15</u> <u>1.83</u> <u>2.98</u>	<u>1.75</u> <u>1.15</u> <u>2.90</u>	<u>1.15</u> <u>1.84</u> <u>2.99</u>
		<u>1.79</u> <u>1.15</u> <u>2.94</u>

\*) Heinrich Wieland zum 75. Geburtstag.

\*\*) Vergl. a. W. Hieber, K. Ries u. G. Bader, Ztschr. anorgan. Chem. 190, 215 [1930].

\*\*\*) XLVIII. Mitteil.: W. Hieber u. E. Böckly, Ztschr. anorgan. Chem. 262, 344 [1950].

<sup>1)</sup> L. O. Brockway u. P. C. Cross, Journ. chem. Physics 3, 828 [1935]; L. O. Brockway u. J. St. Anderson, Trans. Faraday Soc. 33, 1233 [1937]; R. V. G. Ewens u. N. W. Lister, Trans. Faraday Soc. 35, 681 [1939].

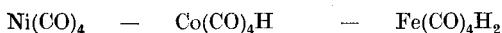
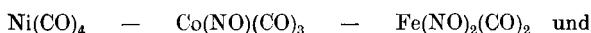
Die kürzeren Abstände  $\text{Me}-\text{N}$  und  $\text{N}-\text{O}$  in den Nitrosylcarbonylen lassen sich durch den kleineren Valenzradius des Stickstoffatoms zwanglos deuten. (Die Valenzradien von C und N unterscheiden sich nach Pauling<sup>2)</sup> um durchschnittlich 0.065 Å.) Sehr bemerkenswert ist jedoch die Verkürzung von  $\text{Me}-\text{C}$ -Abständen in den Carbonylhydriden. Die Lage der Wasserstoffatome in denselben ließ sich aus den Elektroneninterferenzen nicht ermitteln. Jedoch ist wohl indirekt darauf zu schließen, daß die Wasserstoffatome an Sauerstoffatome gebunden sind: eine Bindung an das zentrale Metallatom würde sicher zu einer starken Deformierung der tetraedrischen Konfiguration führen; mit der Bindung an Kohlenstoff steht nicht in Einklang, daß die Carbonylwasserstoffe Säuren sind.

Um etwas über den Raumbedarf der  $\text{COH}$ -Gruppe und damit über die Lage ihres Wasserstoffatoms zu erfahren, wurden durch analytische Bestimmung des Kobalt- bzw. Eisengehaltes abgemessener Volumina von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff die (bisher unbekannten) Dichten dieser beiden Verbindungen unmittelbar oberhalb ihres Schmelzpunktes ermittelt und hieraus die Molvolumina bei den Versuchstemperaturen und beim absoluten Nullpunkt berechnet<sup>3)</sup>. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tafel 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind zuerst die entsprechenden Werte für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  angegeben<sup>4)</sup>.

Tafel 1. Dichten und Molvolumina von Nickelcarbonyl, Nitrosylcarbonylen und Carbonylwasserstoffen

Verbindung	Schmp. °C	Schmelzpunktsdichte	Molvolumen in ccm bei der Versuchstemp.	Molvolumen in ccm bei 0° K
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	-23°	1.385	123.5	101.5
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$	- 1°	1.498	115.5	90.4
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	+18°	1.575	109.5	88.0
$\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	-26°	1.573	108.9	95.5
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$	-70°	1.596	106.4	90.5

Aus der Tafel kann man ersehen, daß die Nullpunktsvolumina in den Reihen



abnehmen. Der etwas kleinere Raumbedarf der  $\text{NO}$ -Gruppe ist natürlich auch hier durch den kleineren Valenzradius des Stickstoffatoms zu erklären. Besonders eindrucksvoll ist die Abnahme des Raumbedarfs bei den Carbonylhydriden, da hier ja noch ein bzw. zwei weitere Atome in das Molekül

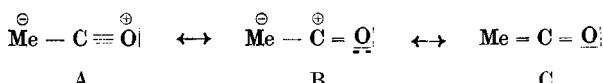
<sup>2)</sup> Vergl. L. Pauling „The Nature of the Chemical Bond“, 2. Aufl., New York 1948, S. 164.

<sup>3)</sup> Die Umrechnung erfolgte nach der Formel von R. Lorenz (vergl. W. Biltz „Raumchemie der festen Stoffe“, Leipzig 1934).

<sup>4)</sup> J. St. Anderson, Journ. chem. Soc. London 1936, 1283.

eintreten. Es liegt nahe, die Kontraktion mit der Verkürzung des Metall-C-Abstandes in Zusammenhang zu bringen. Man muß dann nur weiterhin annehmen, daß auch bei den Carbonylwasserstoffen alle vier Sauerstoffatome die äußerste Molekülzone bilden, und den Wasserstoff so unterbringen, daß er über diese Zone nicht hinausragt. Diese Bedingung ist dadurch zu erfüllen, daß man die Wasserstoffatome in der Weise an Sauerstoffatome bindet, daß ihre Bindung mit der Metall-C-O-Achse einen Winkel von nahezu  $90^\circ$  bildet. Mit Hilfe der von Brockway bestimmten Atomabstände und der van der Waals-Radien der Atome läßt sich mit dieser Annahme z.B. für den Kobaltcarbonylwasserstoff das nebenstehend abgebildete „Kalottenmodell“ konstruieren.

Schließlich ist noch die auffallende Tatsache zu erklären, daß durch den Eintritt der Wasserstoffatome der Metall-C-Abstand verkürzt wird. Die Deutung hierfür ergibt sich aus einer valenztheoretischen Betrachtung, welche sich an die von L. Pauling<sup>5)</sup> entwickelten Vorstellungen anschließt. Nach Pauling ist die Bindung des Kohlenoxydes in den Metallcarbonylen durch die folgenden Valenzformeln zu beschreiben:



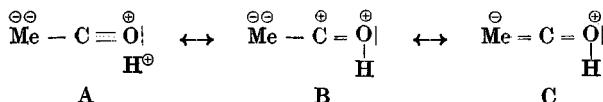
Die Valenzzustände B und C tragen einerseits durch den kleineren Valenzradius des Carbenium-Kohlenstoffatoms und andererseits durch die Metall-C-Doppelbindung<sup>6)</sup> zu einer wesentlichen Verkürzung des Metall-C-Abstandes bei (aus den „univalenten“ Valenzradien von Nickel und Kohlenstoff würde sich z.B. ein Ni-C-Abstand von  $1.23 + 0.77 = 2.00$  Å ergeben, während der gefundene Abstand  $1.82 \pm 0.03$  Å ist). Im Hinblick auf die Anzahl von Atombindungen (vier) ist anzunehmen, daß den Valenzzuständen A und C ein größeres „Gewicht“ zukommt als dem Valenzzustand B (mit nur drei Bindungen)<sup>7)</sup>. Wenn man versucht, die angeschriebenen Formeln für die Me-CO-Gruppe auf die Me-COH-Gruppe zu übertragen und daran festhält, daß Sauerstoff

<sup>5)</sup> S. Fußn. <sup>2)</sup>, S. 251.

6) Vom Metall können Doppelbindungen ausgehen, weil auch die d-Elektronen des Metallrumpfes als Valenzelektronen wirken können.

<sup>7</sup> Bei der Beurteilung des Gewichtes der Valenzzustände A, B und C sind streng genommen auch noch andere Gesichtspunkte zu berücksichtigen. So erfordert z.B. die Formel A eine unnatürlich hoch negative Aufladung des Metallatoms, da im Liganden ein „Onium“-Sauerstoffatom enthalten ist. Die Metall-C- $\pi$ -Bindung ist wahrscheinlich schwächer als eine  $\pi$ -Bindung in CO. Durch derartige verfeinerte Vorstellungen wird jedoch das Ergebnis unserer Schlüsse nicht beeinflußt.

erfahrungsgemäß höchstens dreibindig auftritt, erhält man die folgenden Formeln:



Man erfährt leicht durch Abzählen der Bindungen, daß nun allein der Valenzzustand C mit der Doppelbindung zwischen dem Metall- und dem Kohlenstoffatom bevorzugt ist, und versteht dan auch, daß durch die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an ein Sauerstoffatom die Bindung zwischen dem Metall und dem Kohlenstoffatom der COH-Gruppe verkürzt werden muß.

Im Hinblick auf die besonderen Bindungsverhältnisse in den Carbonylwasserstoffen interessierten auch die Parachorwerte von  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ . Zu deren Ermittlung wurden mit Hilfe einer von H. Käufer und G. Scheibe<sup>8)</sup> entwickelten Apparatur die Oberflächenspannungen dieser beiden Stoffe gemessen. Die Ergebnisse der Messung der Oberflächenspannungen und der Berechnung der Parachorwerte nach der bekannten Formel von Sudgen

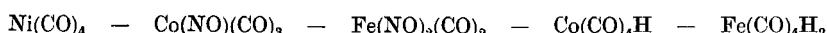
$$P = M \cdot \sigma^{1/4} \quad (M = \text{Molvolumen bei der Meßtemperatur}, \sigma = \text{Oberflächenspannung})$$

sind in der Tafel 2 angegeben. Zum Vergleich sind wiederum auch die Werte für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  angeführt<sup>4)</sup>.

Tafel 2. Oberflächenspannung und Parachor von Nickelcarbonyl, Nitrosylcarbonylen und Carbonylwasserstoffen

Verbindung	Versuchstemperatur	Oberflächenspannung in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$	Parachor	$\frac{P}{M}$ <sup>9)</sup>
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$-23^{\circ}$	18.4	256	2.52
$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$	$-1^{\circ}$	21.9	249.8	2.76
$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	$+18^{\circ}$	28.3	252.5	2.84
$\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	$-26^{\circ}$	29.6	254	2.66
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$	$-70^{\circ}$	36.7	262	2.62

Man erkennt, daß die Oberflächenspannung in der Reihe



zunimmt. Wenn man der Berechnung die Valenzformeln A und C zugrunde legt, ergeben sich mit den Parachorwerten von C, N und O (4.8, 12.5, 20.0<sup>10)</sup>) und den Bindungskrementen für eine Dreifachbindung oder zwei Doppelbindungen (46.6 bzw.  $2 \cdot 23.2 = 46.4$ ) aus den Parachorwerten von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,

<sup>8)</sup> H. Käufer, Diplomarbeit, Techn. Hochschule, München 1950.

<sup>9)</sup> Der Quotient aus dem Parachor und dem Nullpunktsvolumen besitzt nach Sudgen bei normalen Flüssigkeiten den Durchschnittswert 2.87.

<sup>10)</sup> Die Werte sind aus J. d'Ans u. E. Lax „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“ (Berlin 1943, S. 1014) entnommen.

$\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  für Nickel, Kobalt und Eisen die negativen Parachorwerte  $-29.2$  bzw.  $-43.1$  und  $-48.1^{11})$ . Mit diesen Werten errechnet sich schließlich der Parachor von Wasserstoff in  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  zu  $11.9$  bzw.  $12.5$ . Der normale Parachorwert von Wasserstoff ist  $17.1$ . Es scheint also, als ob nur ein Teil des Elementes zur Oberflächenspannung beitragen würde. Man kann auch hierin eine Bestätigung dafür erblicken, daß der Wasserstoff in den Carbonylhydriden nicht aus der Oberfläche herausragt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bund der Freunde der Techn. Hochschule München danken wir für wertvolle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

#### 1.) Bestimmung der Dichte der Carbonylwasserstoffe

Da die Empfindlichkeit der Substanzen eine direkte Dichtebestimmung nicht zuläßt, wurde sie folgendermaßen vorgenommen: Das Meßgefäß (Abbildung 2) besteht aus einem Mikroaufsatz  $M$  und einem vorher geeichten Pyknometer, das aus einer Mikrobürette hergestellt wurde; die Ablesegrenze bei der Volumenmessung beträgt  $\pm 0.005$  ccm. Die ganze Apparatur wird durch mehrmaliges Auspumpen und Füllen mit Stickstoff vollkommen luftfrei gemacht. Der Carbonylwasserstoff<sup>12)</sup> wird in der üblichen Weise i. Hochvak. über ein Trockenaggregat aus dem Vorratsgefäß in das Meßgefäß einsublimiert. Es ist ratsam, das Meßgefäß in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise zu schalten, um ein Einfrieren des Hydrids im Rohr zu vermeiden. Der im oberen Teil der Meßfalle ausgefrorene Carbonylwasserstoff kann durch Auftauen leicht in den Meßteil gebracht werden. Der Meßteil, der insgesamt etwa  $2$  ccm Inhalt hat, ist zu genauen Messungen möglichst über  $1$  ccm mit der zu messenden Substanz zu füllen. Der Unsicherheitsfaktor, der durch Ablesefehler entsteht, wird dadurch unter  $0.5\%$  herabgedrückt. Die bei der Schmelztemperatur vorhandene gasförmige Substanzmenge fällt gegenüber der Menge flüssigen Hydrids nicht ins Gewicht und kann vernachlässigt werden.

Nachdem der Wasserstoff im Meßteil ausgefroren ist, wird die Apparatur wieder mit Stickstoff gefüllt, die Falle nach dem Schließen der Hähne abgenommen und in flüssiger Luft aufbewahrt. Inzwischen wird ein Kältebad von etwa  $-30^\circ$  ( $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ ) bzw.  $-75^\circ$  ( $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ) bereitet und damit der durchsichtige Mikrodewar  $D$  halb gefüllt. Das Meßgefäß wird nun in das Kältebad gebracht und das Schmelzen des Carbonylwasserstoffs abgewartet. Das durch den flüssigen Carbonylwasserstoff eingenommene Volumen kann sofort abgelesen werden.

<sup>11)</sup> Negative Metallparachorwerte wurden von Sudgen auch bei gewissen „innerkomplexen“ Salzen gefunden. Es deutet dies u. E. darauf, daß sehr kompakte Moleküle vorliegen, bei welchen nur ein Teil der Atome an der Oberfläche liegt.

<sup>12)</sup> Darstellung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  nach der Basenreaktion, von  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  aus dem Natriumsalz, das man durch Umsetzung von gut zugänglichem  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}$  erhält; vergl. Ernst O. Fischer sowie E. Böckly, Dissertatt., Techn. Hochschule, München 1952.

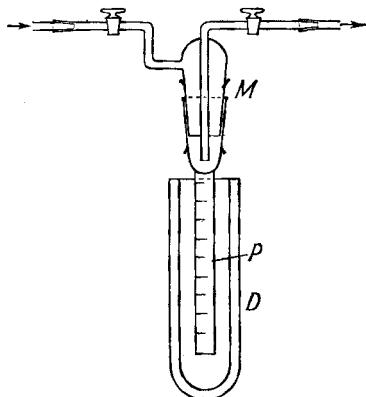


Abbildung. 2. Pyknometer zur Dichtebestimmung der Carbonylwasserstoffe

Der Carbonylwasserstoff wird nun wieder ausgefroren, der Aufsatz abgenommen, mit einem mit Tropftrichter versehenen Reduzierstück vertauscht und nach dem Verbringen in ein Bad entsprechend höherer Temperatur ( $-20^\circ$ ) sich selbst überlassen. Aus dem Carbonylwasserstoff entsteht so unter langsamem Absieden des Wasserstoffs das betreffende Carbonyl. Durch Eintropfen von Königswasser wird das gebildete Carbonyl zerstellt und in einem aliquoten Teil das Kobalt bzw. Eisen bestimmt. Durch Umrechnen der gefundenen Metallmenge auf Carbonylwasserstoff ergibt sich dann jeweils die der abgelesenen Volumeneinheit entsprechende Menge an Carbonylwasserstoff und damit auch die Dichte im Schmelzpunkt.

### Versuchsangaben

#### Kobaltcarbonylwasserstoff

Gef. 0.55 ccm ( $\pm 0.91\%$ ); 0.2973 g Co (elektrolyt.) entspr. 0.867 g  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ , somit  $d_4^{-26} = 1.575$  (Mittelwert).

Gef. 0.83 ccm ( $\pm 0.62\%$ ); 0.4472 g Co entspr. 1.304 g  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ , somit  $d_4^{-26} = 1.572$  (Mittelwert).

Gef. 1.01 ccm ( $\pm 0.49\%$ ); 0.5449 g Co entspr. 1.589 g  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ , somit  $d_4^{-26} = 1.573$  (Mittelwert).

Als Mittelwert aus diesen 3 Messungen ergibt sich:  $d_4^{-26} = 1.573$ ; Molvolumen: 108.9.

#### Eisencarbonylwasserstoff

Gef. 0.72 ccm ( $\pm 0.69\%$ ); 67.58 ccm  $\frac{1}{10}\text{KMnO}_4$ , entspr. 1.1484 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , somit  $d_4^{-70} = 1.595$  (Mittelwert).

Gef. 0.41 ccm ( $\pm 1.2\%$ ); 38.59 ccm  $\frac{1}{10}\text{KMnO}_4$ , entspr. 0.6556 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , somit  $d_4^{-70} = 1.598$  (Mittelwert).

Als Mittelwert aus diesen zwei Messungen ergibt sich:  $d_4^{-70} = 1.596$ ; Molvolumen: 106.4.

### 2.) Messung der Oberflächenspannung der Carbonylwasserstoffe

Eine Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung wurde von H. Käufer und G. Scheibe<sup>13)</sup> durch den Ausbau der „Blasenmethode“ entwickelt<sup>14)</sup>. Bei dieser mißt man hintereinander an einem an zwei Capillaren direkt angeschlossenen Manometer die beiden Drucke, die notwendig sind, um eine Gasblase jeweils aus einer Capillare durch die zu messende Flüssigkeit zu drücken. Die beiden gegeneinander nicht beweglichen, sehr engen Capillaren tauchen bei der Messung gleich weit in die Flüssigkeit hinein. Die Oberflächenspannung kann man nun berechnen, ohne die Eintauchtiefe der beiden Capillaren und das spezif. Gewicht der zu untersuchenden Substanz bestimmen zu müssen<sup>14)</sup>. Nach der theoretischen Ableitung<sup>15)</sup> ergibt sich dabei für die Oberflächenspannung  $\sigma$  folgende Endbeziehung:

$$\sigma = \text{Konst.} (h_1 - h_2),$$

wobei  $h_1$  bzw.  $h_2$  die abgelesene Niveaudifferenz des Manometers in cm bei der Messung mit Capillare  $K_1$  bzw.  $K_2$  bedeutet. Die in der Gleichung auftretende Konstante ist eine reine Gerätekonstante. Während der beiden Druckmessungen darf die Lage der beiden Capillaren in der zu messenden Substanz nicht geändert werden.

Diese Methode zur Messung der Oberflächenspannung hat den Vorteil, daß man die beiden Capillaren auch unsichtbar in beliebige Apparaturen einbauen und dadurch bei Verwendung entsprechend gebauter Hilfsapparaturen, die den stofflichen Eigenschaften der Carbonylwasserstoffe angepaßt sein müssen, die zu messende Substanz einerseits bei

<sup>13)</sup> „Blasenmethode“ s. Eucken-Suhrmann, Physikal.-chem. Praktikumsaufgaben, Leipzig 1948.

<sup>14)</sup> Eine Apparatur mit zwei Capillaren mit verschiedenen Durchmessern ist auch von Sugden angegeben worden. Diese arbeitet etwas anders und benötigt zwei Gerätekonstanten und bei genauen Messungen das spezif. Gewicht der Flüssigkeit.

<sup>15)</sup> Erscheint ausführlich in der „Angew. Chemie“.

extremen Temperaturen, andererseits unter beliebigen Gasen und bei beliebigen Drucken untersuchen kann. Im vorliegenden Fall wurden die Messungen unter Stickstoff bei  $-26^{\circ}$  und  $-70^{\circ}$  durchgeführt. Um genaue Messungen durchzuführen, erwies es sich als notwendig, sämtliche Teile der Apparatur sorgfältig zu entfetten. Die benutzte Apparatur selbst ist schematisch in Abbild. 3 gezeigt.

a) Vorarbeiten an der Apparatur: Die Stickstoff-Füllung erfolgt mit kräftigem Strom bei offenem Kupplungsstück für das Meßgefäß  $H_1$  und Hahn  $H_2$ . Die Hähne I und II sind geschlossen, das Meßgefäß ist nicht angeschlossen. Nach einiger Zeit wird auch  $H_2$  geschlossen. Der Stickstoffstrom hat neben der Luftverdrängung noch die Aufgabe, die Manometersäulen M zu trocknen.

b) Füllung des Meßgefäßes: Das Meßgefäß, das im wesentlichen aus zwei über einen Dreiegehahn III in einen Aufsatz eingeschmolzenen Capillaren  $K_1$ ,  $K_2$  und einer Falle besteht, gestattet es, die zu messenden Carbonylwasserstoffe i. Hochvak. in die Falle einzukondensieren. Zur Messung genügen 1–2 ccm Substanz. Die Carbonylwasserstoffe werden nach erfolgter Füllung auf den Boden der Falle herabgeschmolzen und wieder ausgefroren. Das Meßgefäß wird nun mit Stickstoff gefüllt und nach dem Schließen der beiden seitlichen Hähne I und 2 von der Hochvakuumapparatur abgenommen und im Kühlbad bei  $H_1$  und  $H_2$  mit der Meßapparatur gekuppelt. Nachdem die Capillaren mit Stickstoff gefüllt sind, werden die Hähne  $H_2$ , I und 2 geöffnet. Der Stickstoffstrom wird jetzt sehr mäßig eingestellt.

Das Wassermanometer M ist dadurch mit dem Aufbewahrungsgefäß für die Manometerflüssigkeit V und je einer der Capillaren verbunden. Durch Öffnen des Hahns I (klein einstellen) am Vorratsgefäß wird durch das Einströmen der Flüssigkeit innerhalb der Capillare so lange Überdruck erzeugt, bis der komprimierte Stickstoff aus der Capillare durch die zu messende Flüssigkeit austritt. In diesem Augenblick werden jeweils die beiden Maxima der Flüssigkeitssäulen in den Manometerschenkeln abgelesen. Es empfiehlt sich bei dem Vorgang, um Fehler, die sich aus Verdickungen im Glas ergeben könnten, auszuschalten, die Messungen zuerst mit der kleinen Capillare zu beginnen (größte Niveaudifferenz). Der beim Umschalten auf die größere Capillare erfolgende Rückgang der Flüssigkeitssäule (kleine Niveaudifferenz) bringt die Messung damit in das gleiche Ablesegebiet. Die eingestellte Einströmgeschwindigkeit bei I ist möglichst nicht zu verändern. Der am unteren Ende des Manometers angebrachte Hahn II gestattet, die Manometerflüssigkeit nach der Messung wieder abzulassen. Der empfindlichste Teil der Apparatur sind die Capillaren. Ihre Durchmesser sollen ungefähr 0.25 mm sein, sie müssen aber um 2 Einheiten der ersten Stelle hinter dem Komma verschieden sein. Das Glas soll an der Capillaröffnung möglichst dünn sein. Die Öffnungen müssen fein zugeschliffen (plan) sein. Die beiden Capillaren befinden sich einige mm über dem Fallenboden in gleicher Höhe und tauchen während der Messung direkt in die Flüssigkeit ein.

Die Gerätekonstante wurde durch Messung der Oberflächenspannung von bekannten Substanzen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt; es ergab sich  $K=9.87$ . Die Höhe des Vorratsgefäßes V darf nach erfolgter Eichung nicht mehr verändert werden.

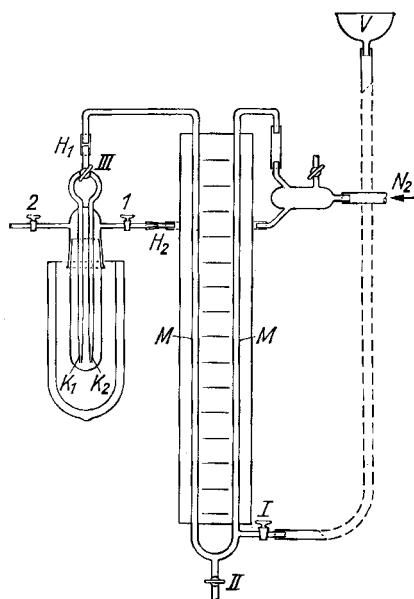


Abbildung 3. Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung nach der „Blasenmethode“

## Bestimmung der Oberflächenspannung

Für Kobaltcarbonylwasserstoff, bei  $-26^\circ$ , ergibt sich als Mittel aus je 10 Einzel-  
ablesungen (von  $h_1$  und  $h_2$ ) für jede Messung:

	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert
$h_1 - h_2$	2.99	3.01	2.98	2.99

somit  $\sigma = 9.87 \cdot 2.99 = 29.6 \text{ dyn/cm}$ ;  $\sigma^{1/4} = 2.333$ .

Für Eisencarbonylwasserstoff, bei  $-70^\circ$ , ergibt sich entsprechend:

	1. Messung	2. Messung	Mittelwert
$(h_1 - h_2)$	3.720	3.716	3.718

somit  $\sigma = 9.87 \cdot 3.718 = 36.7 \text{ dyn/cm}$ ;  $\sigma^{1/4} = 2.461$ .

Für Nickelcarbonyl, bei  $-23^\circ$ , als Vergleichsmessung ergibt sich:

$(h_1 - h_2) 1.828$ ,

somit  $\sigma = 9.87 \cdot 1.828 = 18.46 \text{ dyn/cm}$ ;  $\sigma^{1/4} = 2.073$ .

In der gleichen Weise ergeben sich die Werte für die Nitrosylcarbonyle in guter Übereinstimmung mit J. St. Anderson<sup>4</sup>).