

Kapazität, konstante Entladespannung, Wiederaufladebarkeit und bessere Lagerfähigkeit aus. Solche Monozellen besitzen die Größe zylindrischer Trockenbatterien und sind im Prinzip folgendermaßen gebaut: Der Deckel der Monozelle trägt eine zylindrische Kohlediffusionselektrode mit Lueneinlaß und metallischer Stromabfuhr. Das Gefäß enthält eine ebenfalls zylindrische Brennstoffelektrode sowie das Brennstoffelektrolytgemisch (20 ml 4 M CH_3OH + 9 N KOH). Nach Entladung (z.B. 50 mA, 0,6 V, 240 h, 12 Ah) kann das Element durch einfaches Erneuern des Elektrolyten mehrfach regeneriert werden.

[Anorganisch-chemisches Colloquium, Universität Göttingen am 23. Februar 1967] [VB 75]

[*] Prof. Dr. W. Vielstich
Institut für physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

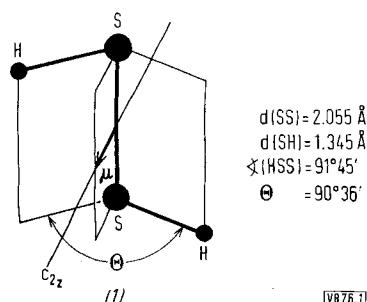
Rotationsspektroskopische Untersuchungen an instabilen Molekülen und freien Radikalen

Von M. Winnewisser [*]

Das Millimeter- und Submillimetergebiet des elektromagnetischen Spektrums ist ein reiches, aber bis heute noch sehr unerentwickeltes Gebiet der Molekülspektroskopie. Aufgrund ihrer kurzen Wellenlänge von 10 mm (30000 MHz) bis 1 mm (300000 MHz) lassen sich die Millimeterwellen durch die Kombination von Hohlleiter, Horn und Teflonlinse bündeln und fokussieren, was die Anwendung großvolumiger Glas- oder Quarzabsorptionszellen für die Spektroskopie instabiler Moleküle und gasförmiger Radikale erlaubt [1]. Die zu untersuchenden Gase befinden sich in der zylindrischen Glaszelle (Durchmesser 10 cm, Länge 100 cm), die im Strahlengang der Millimeterstrahlung steht. Ein System von Gasentladungsrohren, direkt mit der Zelle verbunden, dient zur Erzeugung freier Radikale.

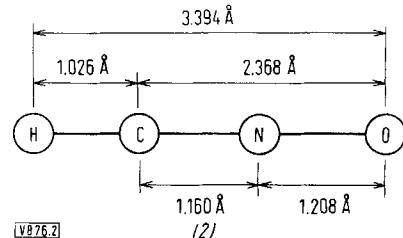
Mit einem solchen Spektrometer konnten Winnewisser, Sastry und Gordy [2] erstmals das Millimeterspektrum des Schwefelmonoxids (Elektronischer Grundzustand $^3\Sigma$) im Gasentladungsprodukt des SO_2 erhalten und die magnetischen Eigenschaften des Radikals untersuchen [3].

Durch Sekundärreaktionen entsteht im Gasentladungsprodukt von H_2S aus dem SH-Radikal das relativ instabile H_2S_2 [4], ähnlich der Bildung von H_2O_2 aus OH-Radikalen. Den Beweis für die Disulfanbildung erbrachte das Rotationspektrum im Millimetergebiet. Das Disulfan-Rotationsspektrum ist wohl das erste \perp -Typ-Spektrum eines fast symmetrischen Kreisels mit $\nu = -0,999985$. Das bedeutet, daß das Dipolmoment senkrecht auf der Symmetriearchse des Trägheitstensors steht und parallel zur zweizähligen Symmetriearchse läuft, was die Kettenstruktur des HSSH mit C_2 -Symmetrie beweist. Die Analyse des Millimeterspektrums [5] und Elektronenbeugungsmessungen [6] ergaben für das Disulfan die vorläufige Struktur (1).



Ein weiteres instabiles Molekül, dessen Struktur in freiem Zustand bisher nicht bekannt war, ist die Knallsäure. Beck und Feldl [7] konnten aufgrund des IR-Spektrums die Nitriloxid-Form sicherstellen. Das Mikrowellenspektrum zwischen

10000 und 50000 MHz spricht für ein lineares Molekül [8]. Messungen der verschiedenen Isotopenkombinationen ergeben die Atomverknüpfung HCNO und die in Formel (2) genannten vorläufigen Strukturparameter.



[GDCh-Ortsverband Kiel, am 20. Februar 1967] [VB 76]

- [*] Dr. M. Winnewisser
Technische Hochschule
75 Karlsruhe, Hertzstraße 16, Bau 35 II
[1] R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser u. W. Gordy, J. chem. Physics 39, 2856 (1963).
[2] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 9, 488 (1964).
[3] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook u. W. Gordy, J. chem. Physics 41, 1687 (1964).
[4] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 11, 312 (1966).
[5] G. Winnewisser, M. Winnewisser u. W. Gordy, unveröffentlicht.
[6] M. Winnewisser u. J. Haase, unveröffentlicht.
[7] W. Beck u. K. Feldl, Angew. Chem. 78, 746 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 722 (1966).
[8] M. Winnewisser u. H. K. Bodenseh, unveröffentlicht.

Zur Viscosität flüssiger Aluminiumhalogenide

Von K. H. Grothe und P. Kleinschmit [*]

Die Bestimmung der Viscosität geschmolzener Salze bereitet nach den üblichen Meßmethoden [1] bei Substanzen Schwierigkeiten, die luftempfindlich sind oder einen hohen Dampfdruck besitzen. Hierzu gehören auch das Aluminiumtribromid und -trijodid. Es wurde deshalb eine Methode gewählt, bei der die Schwingungsdämpfung eines an einem Draht aufgehängten und Torsionsschwingungen ausführenden Gefäßes gemessen und zur Ermittlung der Viscosität verwendet wird. Die Salze werden in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 3 cm Durchmesser und 4 cm Höhe destilliert und im Vakuum eingeschmolzen. Das Gefäß wird an einem Torsionsdraht aufgehängt und um seine senkrechte Achse in Schwingungen versetzt. Die zwischen der an der Innenwand haftenden Flüssigkeitsschicht und der sich in Wandnähe befindenden Flüssigkeit auftretenden Reibungskräfte führen zur Dämpfung der Schwingung.

Für die Viscosität η des AlBr_3 ($\text{Fp} = 97,5^\circ\text{C}$; $\text{Kp} = 255^\circ\text{C}$) und des AlI_3 ($\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 386^\circ\text{C}$) ergaben sich die in der Tabelle angeführten Werte.

AlBr_3				
T ($^\circ\text{C}$)	100	150	200	250
η (cP)	2,37	1,42	0,96	0,71
AlI_3				
T ($^\circ\text{C}$)	200	240	300	340
η (cP)	2,62	1,90	1,32	1,10
400				
η (cP)				

In beiden Fällen wird die von Andrade [2] vorgeschlagene Exponentialfunktion $\eta = A \cdot \exp(E_\eta/RT)$ befolgt. Für AlBr_3 beträgt $A = 34,5 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; für AlI_3 beträgt $A = 64,0 \cdot 10^{-3}$ cP und $E_\eta = 3,46 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die gemessenen Viscositäten folgen auch die von Bat-

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

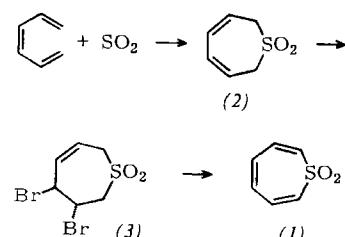
Über Thiolate des Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks berichten D. C. Bradley und C. H. Marsh. Die Kobalt- und Nickelthiolate gewinnt man durch Umsetzen von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ bzw. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ oder $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in einer C_2H_5OH/NH_3 -Lösung durch Thiol(RSH)-Zusatz (Molverh. ca. 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) zersetzt 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]