

[13] Racemisches (4) und optisch aktives (4) geben in KBr unterschiedliche IR-Spektren, vgl. [6].

[14] H. Wolf, H. Brockmann jr., H. Biere u. H. H. Inhoffen, Liebigs Ann. Chem. 704, 208 (1967).

[15] Für die Aufnahme der ORD-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. H. Wolf, Braunschweig.

[16] H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mählop u. C.-D. Mengler, Liebigs Ann. Chem. 704, 188 (1967).

Anwendung des Mößbauer-Effekts zur Untersuchung der Festkörperreaktion zwischen Eisen(II)-sulfat und Kaliumcyanid^[1]

Von P. Gütlich und K. M. Hasselbach^[*]

Mit Hilfe des Mößbauer-Effekts^[2] wurde die Reaktion zwischen Eisen(II)-sulfat und Kaliumcyanid in fester Phase als Funktion der Reaktionsdauer, der Temperatur und des Kristallwassergehalts in Eisen(II)-sulfat untersucht.

Die beiden Ausgangskomponenten wurden im Molverhältnis $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} : \text{KCN} = 1:6$ (Teilchengröße für beide Komponenten: 0.2–0.3 mm) gemischt und zu Tabletten gepreßt. Der Reaktionsverlauf wurde bei 5 und 20 °C verfolgt [Aufnahme der Mößbauer-Spektren bei –96 °C (Temperatur der Absorber); Strahlungsquelle: ^{57}Co in Platin (Raumtemperatur)].

Die Mößbauer-Spektren enthielten je nach Reaktionsdauer bis zu fünf teilweise sich überlappende Resonanzlinien, die zu den in der Tabelle enthaltenen Eisenverbindungen gehörten:

Komplex	Isomerieverschiebung δ (mm/s)	Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (mm/s)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$+0.98 \pm 0.02$	3.41 ± 0.02
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	-0.34 ± 0.02	0
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$	-0.21 ± 0.02	0.75 ± 0.03

Die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung stimmen sehr gut mit Werten aus der Literatur überein^[3].

Im Verlaufe der Reaktion werden die Wassermoleküle in der Koordinationssphäre des magnetisch normalen („high-spin“-) Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ durch Cyanidionen ersetzt. Als einziges Zwischenprodukt ist unter den Versuchsbedingungen nur der magnetisch anomale („low-spin“-)Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ im Mößbauer-Spektrum beobachtbar. Dieser Komplex ist instabil und reagiert mit Cyanidionen weiter zum stabilen Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Nach entsprechender Eichung lassen sich die drei Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ aufgrund des Mößbauer-Spektrums quantitativ (mittlerer Fehler $< \pm 3\%$ absolut) nebeneinander als Funktion verschiedener Reaktionsbedingungen bestimmen.

Überraschend läuft die Reaktion zwischen $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und KCN in fester Phase schon bei 5 °C verhältnismäßig schnell ab: Nach etwa 30 Std. ist das Eisen(II)-sulfat praktisch quantitativ umgesetzt. Für die Abnahme des Eisen(II)-sulfats werden zwei Teilschritte beobachtet mit den Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{I})_5 = (3.75 \pm 0.20) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und $k(\text{II})_5 = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Beide Teilreaktionen werden auf die Diffusion von Cyanidionen bzw. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen durch eine von freigesetztem Koordinationswasser aufgeweichte Zone zwischen den beiden Phasen der Ausgangskomponenten zurückgeführt; ihre Aktivierungsenergien sind: $\Delta E_A(\text{I}) = 12.5 \pm 2.0$ und $\Delta E_A(\text{II}) = 17.5 \pm 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Der Kristallwassergehalt des Eisen(II)-sulfats spielt dabei eine sehr wichtige Rolle. Dies haben Versuche mit $\text{FeSO}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ anstatt $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ergeben: in diesem Fall war bei 5 °C selbst nach 30 Tagen noch kein Umsatz zu beobachten.

Die Anwendung des Mößbauer-Effekts zur Untersuchung von Festkörperreaktionen der vorliegenden Art hat den besonderen Vorteil, daß die Proben im abgeschlossenen Gefäß bleiben und zerstörungsfrei analysiert werden können.

Eingegangen am 25. Juni 1969 [Z 24]

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Gütlich und Dipl.-Ing. K. M. Hasselbach
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] R. L. Mößbauer, Z. Physik 151, 124 (1958); Naturwissenschaften 45, 538 (1958); Annu. Rev. nuclear Sci. 12, 123 (1962).

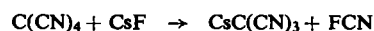
[3] E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963).

Einfache Darstellung von Cyanfluorid

Von E. Mayer^[*]

Reines Cyanfluorid wurde erstmals 1960 durch Pyrolyse von Cyanurfluorid bei 1300 °C dargestellt^[1,2]. Diese Synthese erfordert jedoch für die Zersetzung und die Fraktionierung des gebildeten Substanzgemisches spezielle, relativ komplizierte Einrichtungen. Wegen experimenteller Schwierigkeiten ist FCN eines der am wenigsten untersuchten dreiatomigen Moleküle.

Tetracyanmethan reagiert mit Alkalimetallchloriden und -bromiden zu Tricyanmethylalkalimetall und Cychlorid bzw. -bromid^[3], und es war naheliegend, die Reaktion mit Fluoriden zu untersuchen.



Mit CsF setzt sich $\text{C}(\text{CN})_4$ unter Bildung von reinem Cyanfluorid und Tricyanmethylcäsium um.

Fein gepulvertes $\text{C}(\text{CN})_4$ wird mit CsF im Überschuß in einer Schüttelapparatur bei Raumtemperatur möglichst gut vermischt, das dabei entstehende FCN abgepumpt und mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Ausbeute: bis zu 95%.

Die Art der Mischung der Reaktanten beeinflusst stark die Geschwindigkeit der FCN-Bildung: um ca. 1 mmol FCN zu erzeugen, benötigten wir mit der Schüttelapparatur 5 Std., mit einem Magnetrührer hingegen etwa 30 Std. IR- und Massenspektrum des so dargestellten FCN stimmen mit den Literaturspektren überein^[2,4] und zeigen als einzige Verunreinigung geringe Mengen CO_2 an.

Auch mit KF reagierte $\text{C}(\text{CN})_4$ bei Raumtemperatur quantitativ unter Bildung von Tricyanmethylkalium; das gleichzeitig entstehende FCN polymerisierte jedoch zum größten Teil, und die Ausbeute betrug nur etwa 5%. (Da die Polymerisation von FCN durch Lewis-Säuren katalysiert wird^[2], könnte die Verunreinigung des KF mit HF Ursache der Polymerisation sein.)

Beim Vermischen von $\text{C}(\text{CN})_4$ mit NaF bei Raumtemperatur fand keine Reaktion statt.

Das unterschiedliche Verhalten der Alkalimetallfluoride läßt darauf schließen, daß die Bildung von Tricyanmethylalkalimetall mit einem großen Kation wie K^+ oder Cs^+ energetisch bevorzugt ist.

Eingegangen am 18. Juni 1969 [Z 26]

[*] Dr. E. Mayer
Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität
A-6020 Innsbruck, Innrain 52a (Österreich)

[1] F. S. Fawcett u. R. D. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 82, 1509 (1960).

[2] F. S. Fawcett u. R. D. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 86, 2576 (1964).

[3] E. Mayer, Mh. Chem. 100, 462 (1969).

[4] R. E. Dodd u. R. Little, Spectrochim. Acta 16, 1083 (1960).