

KMR-spektrographische Untersuchungen zur Bestimmung von Akzeptor- und Donorstärken in 1,2-Dichloräthan

Von

V. Gutmann, E. Wychera und F. Mairinger

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1966)

Auf Grund der Größe der Änderung der chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{19}F -Kerne in 4-Fluorphenylphosphoroydichlorid und 4-Fluorbenzoylchlorid wurden die Akzeptorstärken von SbCl_5 , TiCl_4 und SnCl_4 in 1,2-Dichloräthan ermittelt. Durch Zusatz donierender Lösungsmittel zum System 4-Fluorphenylverbindung—Akzeptorchlorid wurden die Donorstärken ermittelt: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \sim \text{SOCl}_2 \ll \text{POCl}_3 \sim \text{SeOCl}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{Propandiol-1,2-carbonat} < \text{PhPOF}_2 < \text{Aceton} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TMP} < \text{DMF} \sim \text{DMSO}$.

Changes in the chemical shifts of ^1H - and ^{19}F -nuclei in 4-fluorophenylphosphonic dichloride and 4-fluorobenzoyl chloride were used to determine the acceptor strengths of SbCl_5 , TiCl_4 and SnCl_4 in 1,2-dichloroethane. By addition of donor solvents to the system 4-fluorophenyl compound—acceptor chloride the donor strengths were found to be: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \sim \text{SOCl}_2 \ll \text{POCl}_3 \sim \text{SeOCl}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{propanediol-1,2-carbonate} < \text{PhPOF}_2 < \text{acetone} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POCl} < \text{TMP} < \text{DMF} \sim \text{DMSO}$.

1. Einleitung

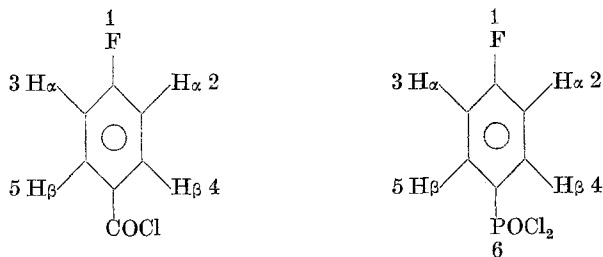
Im Anschluß an spektrophotometrische und kalorimetrische Messungen zur Bestimmung der Donorstärke verschiedener Lösungsmittel in 1,2-Dichloräthan¹ wurde nun auch die KMR-Spektrographie herangezogen, da die chemische Verschiebung von — z. B. — Protonen in Donor—Akzeptorverbindungen zu Aussagen über die Stabilität der Koordi-

¹ V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, *Mh. Chem.* **97**, 460 (1966).

nationsverbindungen führen kann^{2, 3}. Die chemischen Verschiebungen der Kerne ¹¹B und ¹⁹F wurden zur Charakterisierung der Lewisbasenaddukte mit Bor(III)fluorid benutzt⁴⁻⁷. Da in 1,2-Dichloräthan nur eine beschränkte Anzahl von Akzeptorhalogeniden in dem für KMR-Messungen nötigen Maße löslich sind, wurden lediglich die Akzeptoren SbCl₅, TiCl₄ und SnCl₄ hinsichtlich ihrer Akzeptorstärke untersucht. Als Donor mußte ein Molekül gefunden werden, an dem sich in geeignetem Maße eine Änderung der chemischen Verschiebung bei der Reaktion mit den Akzeptoren verfolgen läßt. Phenylphosphoroxydichlorid (mittlere Donoreigenschaften) und Benzoylchlorid (geringe Donorstärke) wurden ausgewählt, da beide mit den verwendeten Akzeptoren definierte, sauerstoffkoordinierte Addukte bilden^{8, 9}. Nachdem 4-Fluorphenylderivate zur Messung der Akzeptorstärken von Borhalogeniden herangezogen wurden¹⁰, wurde 4-Fluorphenylphosphoroxydichlorid, bei dem die chemische Verschiebung der ¹⁹F-Kerne größer als die der ¹H-Kerne ist, bei den vorliegenden Untersuchungen eingesetzt. Somit waren zwei Meßgrößen, nämlich die chemische Verschiebung der ¹H-Kerne des Phenylrestes sowie der ¹⁹F-Kerne in p-Stellung zu ermitteln, deren Änderungen nach Zugabe der Akzeptoren zu übereinstimmenden Resultaten führen sollten.

2. Ermittlung der Akzeptorstärken

Die ¹H-Spektren von 4-Fluorphenylphosphoroxydichlorid und 4-Fluorbenzoylchlorid bestehen aus zwei Liniengruppen, im Falle des 4-FPhPOCl₂ ist die Zahl der Linien etwa doppelt so groß wie die in 4-FPhCOCl, was auf Kopplung mit dem ³¹P-Kern zurückzuführen ist.



² A. Leib, M. T. Emerson und J. P. Oliver, Inorg. Chem. **4**, 1825 (1965).

³ H. E. Swift, C. P. Poole und J. F. Itzel, J. Physic. Chem. **68**, 2509 (1965).

⁴ J. M. Miller und M. Onyszchuk, Canad. J. Chem. **42**, 1518 (1964).

⁵ T. D. Coyle und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4138 (1961).

⁶ R. R. Holmes und R. P. Carter, Inorg. Chem. **2**, 1146 (1963).

⁷ R. A. Craig und R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **59**, 1962 (1963).

⁸ V. Gutmann und E. Wychera, Mh. Chem. **96**, 828 (1965).

⁹ G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi und E. Baker, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2733 (1962).

¹⁰ R. W. Taft und J. W. Carten, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4199 (1964).

Die Kopplungskonstanten der beiden Systeme wurden durch Analyse der Spektren mittels einer elektronischen Rechenanlage gewonnen. Die Systeme gehören dem Typ AA'BB'X bzw. AA'BB'MX an. Die Bezeichnung der Kopplungskonstanten ergibt sich aus den Formelbildern (Siehe Seite 1266).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten für 4-FPhCOCl und 4-FPhPOCl₂ in Hz

4-FPhCOCl		4-FPhPOCl ₂	
$J_{12} = 7,90$	$J_{24} = 9,00$	$J_{12} = 7,90$	$J_{25} = 0,00$
$J_{13} = 7,90$	$J_{25} = 0,00$	$J_{13} = 7,90$	$J_{26} = 3,00$
$J_{14} = 5,05$	$J_{34} = 0,00$	$J_{14} = 5,10$	$J_{34} = 0,00$
$J_{15} = 5,05$	$J_{35} = 9,00$	$J_{15} = 5,10$	$J_{36} = 3,00$
$J_{23} = 2,80$	$J_{45} = 2,80$	$J_{16} = 2,90$	$J_{45} = 2,80$
		$J_{23} = 2,80$	$J_{46} = 16,20$
		$J_{24} = 9,00$	$J_{56} = 16,20$

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ_{H_α} und δ_{H_β} der H_α- und H_β-Kerne in 4-FPhPOCl₂ und in Komplexen mit SbCl₅, TiCl₄ und SnCl₄ in 1,2-Dichloräthan bei 25° (interner Standard ClCH₂CH₂Cl)

	δ_{H_α} [ppm]	δ_{H_β} [ppm]
4-FPhPOCl ₂	— 3,55	— 4,24
4-FPhPOCl ₂ · SbCl ₅	— 3,72	— 4,43
4-FPhPOCl ₂ · TiCl ₄	— 3,71	— 4,41
(4-FPhPOCl ₂) ₂ · SnCl ₄	— 3,65	— 4,35

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen δ_F des ¹⁹F-Kernes in 4-FPhPOCl₂ und in Komplexen mit SbCl₅, TiCl₄ und SnCl₄ in 1,2-Dichloräthan bei 25° (interner Standard CCl₃F)

	δ_F [ppm]
4-FPhPOCl ₂	101,8
4-FPhPOCl ₂ · SbCl ₅	95,9
4-FPhPOCl ₂ · TiCl ₄	96,6
(4-FPhPOCl ₂) ₂ · SnCl ₄	97,8

Die Änderungen in den chemischen Verschiebungen der H_α- und der H_β-Protonen gegen 1,2-Dichloräthan als internen Standard wurden an Hand des 4-FPhPOCl₂ bei Zusatz von Akzeptoren verfolgt (Abb. 1, Tab. 2). Während bei SbCl₅ und TiCl₄ Knickpunkte bei den Molverhältnissen 1:1 auftreten, ist die endgültige chemische Verschiebung des Komplexes von SnCl₄ und 4-FPhPOCl₂ bereits beim Molverhältnis von 0,5 gegeben, was auf zweifache Koordination des Donormoleküls am SnCl₄ schließen läßt. Als Maß für die Akzeptorstärke wurde die Größe

der Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen gegenüber freiem 4-FPhPOCl₂ angenommen.

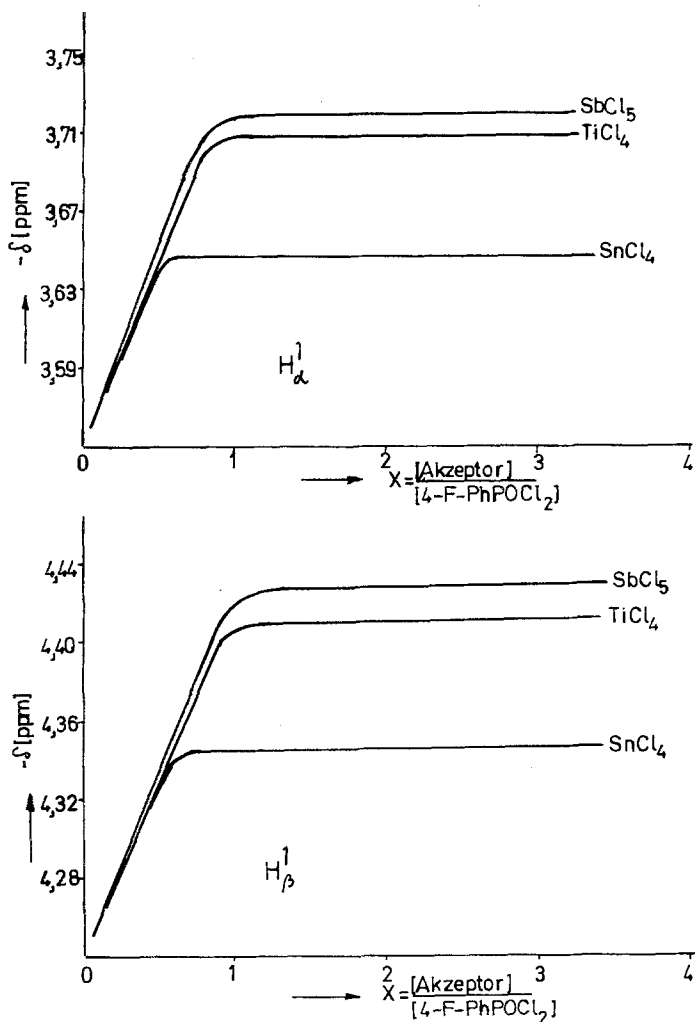


Abb. 1. Änderungen der chemischen Verschiebungen der $^1\text{H}_\alpha$ - und $^1\text{H}_\beta$ -Kerne in 4-Fluorphenylphosphoryldichlorid bei Zusätzen von Akzeptorhalogeniden in 1,2-Dichloräthan (1,2-Dichloräthan als interner Standard); aus KMR-Spektren bei 60 Mc/s und 25°

Analoge Bestimmungen der chemischen Verschiebungen des Fluorkernes gegen CCl_3F als internen Standard bei Zusatz von Akzeptoren wurden an den Donormolekülen 4-FPhPOCl₂ und 4-FPhCOCl ausgeführt (Abb. 2, Tab. 3). Mit SnCl_4 ist wieder zweifache Koordination mit den Donoren nachweisbar. Bei 4-FPhCOCl als Donor sind keine ausgeprägten

Knickpunkte vorhanden, was auf die geringe Wechselwirkung der Akzeptoren mit den 4-FPhCOCl zurückzuführen ist.

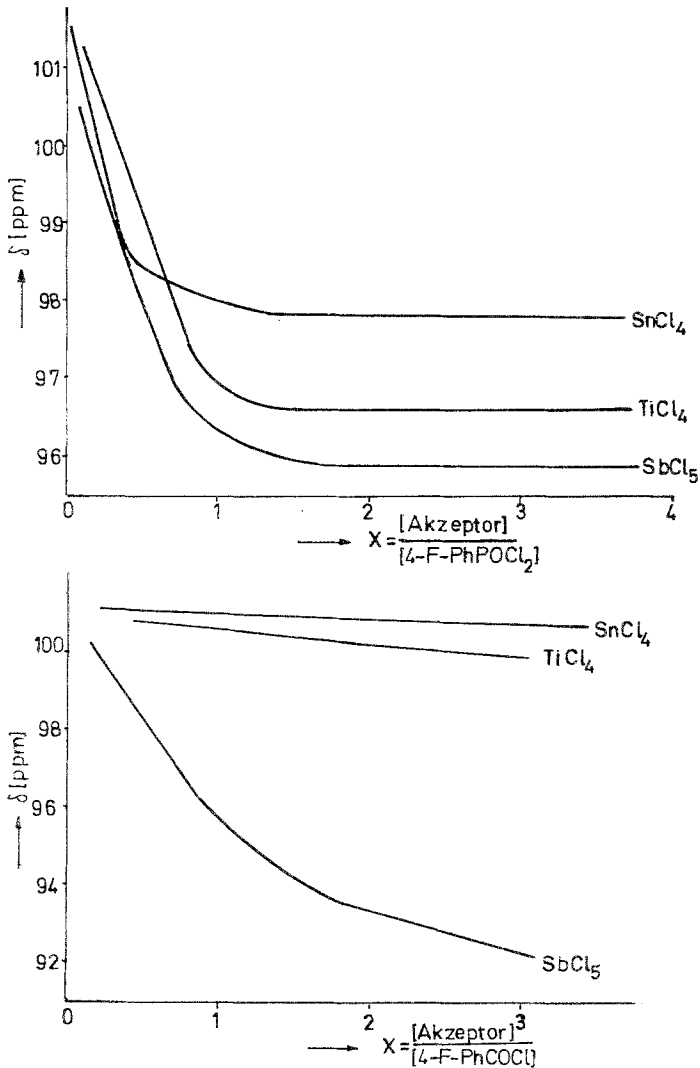
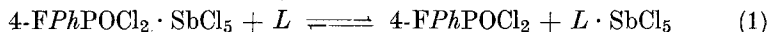


Abb. 2. Änderungen der chemischen Verschiebungen der ¹⁹F-Kerne in 4-Fluorphenylphosphoroydichlorid und 4-Fluorbenzoylchlorid bei Zusätzen von Akzeptorhalogeniden in 1,2-Dichloräthan (CCl₂F als interner Standard); aus KMR-Spektren bei 60 Mc/s und 25°

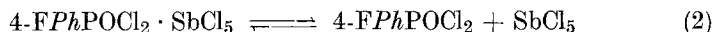
3. Bestimmung der Donorstärken verschiedener Lösungsmittel

Zur Ermittlung der Donorstärken von Lösungsmitteln wurde eine Stammlösung von 4-FPhPOCl₂ unter Zusatz eines geringen Überschusses

an SbCl_5 in 1,2-Dichloräthan (+ 10 Vol% CCl_3F) hergestellt. Durch Zusatz verschieden stark donierender Lösungsmittel (L) stellt sich ein Gleichgewicht



ein, auf Grund dessen freies 4-FP*h*POCl₂ entsteht. Je stärker donierend ein Lösungsmittel ist, um so mehr wird das Gleichgewicht (1) nach rechts, also zu freiem 4-FP*h*POCl₂ verschoben. Diesem wirkt das Gleichgewicht (2)



entgegen.

Die gemessene Änderung der chemischen Verschiebungen ist also die Summe aus den Gleichgewichten (1) und (2). Bei $c \sim 10^{-1}$ sind die Aktivitäten der Stoffe in der Lösung nicht bekannt, so daß die Gleichgewichtskonstanten nicht berechnet werden konnten; die Größe der Änderung der chemischen Verschiebung kann jedoch als direktes Maß für die donierende Wirkung eines Lösungsmittels genommen werden. In Abb. 3 ist der Einfluß von Donorzusätzen auf die Änderung der chemischen Verschiebung des ^{19}F -Kernes im 4-FP*h*POCl₂ dargestellt. Starke Donoren geben bereits bei relativ geringen Konzentrationen große Änderungen in der chemischen Verschiebung, während bei den schwachen Donoren hohe Konzentrationen benötigt werden, um eine Änderung der chemischen Verschiebung hervorzurufen.

4. IR-Spektren

Zur Ermittlung der Struktur der Komplexe von 4-FP*h*COCl und 4-FP*h*POCl₂ mit SbCl_5 sowie der Addukte von SbCl_5 mit Diphenylphosphoroxychlorid und Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) wurden die IR-Spektren herangezogen. Auf Grund der Verschiebungen der C=O- bzw. P=O-Banden in den Addukten zu niedrigeren Wellenzahlen sowie der Verschiebung der C—Cl-Bande im 4-FP*h*COCl · SbCl_5 und der C—O-Bande im *PDC* · SbCl_5 zu höheren Wellenzahlen läßt sich eindeutig eine Sauerstoffkoordination bei allen Addukten nachweisen.

5. Diskussion

Die Reihung der Akzeptorstärken von SbCl_5 , TiCl_4 und SnCl_4 in 1,2-Dichloräthan ist identisch mit der aus kalorimetrischen und spektrophotometrischen Meßwerten^{1, 8, 11} abgeleiteten Reihung: $\text{SbCl}_5 > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4$. Bemerkenswert ist die geringe Akzeptorstärke des SnCl_4 in 1,2-Dichloräthan, zumal das SnCl_4 in anderen Lösungsmitteln stets

¹¹ A. Steininger und V. Gutmann, Mh. Chem., **97**, 171 (1966).

vor dem TiCl_4 einzustufen ist¹²⁻¹⁵. Die Akzeptorstärke gilt sowohl gegenüber $4\text{-FP}h\text{POCl}_2$ als auch gegenüber $4\text{-FP}h\text{COCl}$, obwohl die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Akzeptoren bei verschiedenen

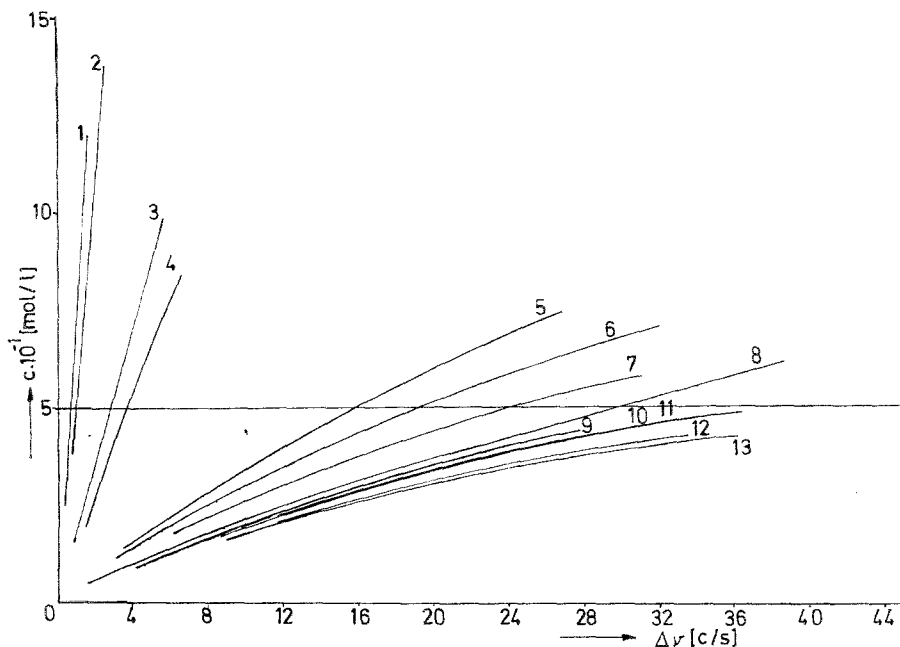


Abb. 3. Änderung der chemischen Verschiebung des ^{19}F -Kernes im Komplex $4\text{-FP}h\text{POCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ bei Zusatz von Donoren in 1,2-Dichloräthan (CCl_2F als interner Standard); aus KMR-Spektren bei 60 Mc/s und 25°

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1 Sulfurylchlorid | 8 Aceton |
| 2 Thionylchlorid | 9 Phenylphosphoroxydichlorid |
| 3 Phosphoroxychlorid | 10 Diphenylphosphoroxychlorid |
| 4 Selenoxychlorid | 11 Trimethylphosphat |
| 5 Acetonitril | 12 N, N-Dimethylformamid |
| 6 Propandiol-1,2-carbonat | 13 Dimethylsulfoxid |
| 7 Phenylphosphoroxydifluorid | |

Tabelle 4. Lage der $\text{C}=\text{O}$ — bzw. $\text{P}=\text{O}$ -Bande in Donormolekülen und in ihren Addukten mit SbCl_5

Donor	cm^{-1}	Donor · SbCl_5	cm^{-1}
$4\text{-FP}h\text{COCl}$	1765	$4\text{-FP}h\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	1675
<i>PDC</i>	1800	<i>PDC</i> · SbCl_5	1750
$4\text{-FP}h\text{POCl}_2$	1270	$4\text{-FP}h\text{POCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$	1160
$(Ph)_2\text{POCl}$	1235	$(Ph)_2\text{POCl} \cdot \text{SbCl}_5$	1070

¹² M. Baaz, V. Gutmann und O. Kunze, Mh. Chem. **93**, 1142 (1962).

¹³ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **92**, 1048 (1961).

¹⁴ M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 150 (1961).

¹⁵ V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 326 (1961).

Tabelle 5. IR-Spektren von Donor und Donor · SbCl₅
(Nujolbanden sind nicht eingetragen)

4-F(<i>Ph</i>)COCl cm ⁻¹	4-F(<i>Ph</i>)COCl · SbCl ₅ (in Nujol), cm ⁻¹	Zuordnung
3080 } m	3100 sh	C—H-stretching
3110 } m		
1920 w		
1765 ss	1675 ss	C=O-stretching
1600 s	1600 s	C=C in plane vib.
1500 s	1505 w	C=C in plane vib.
1415 s	1410 w	
1300 s	1295 m	
1235 } ss	1235 s	F-Aryl-stretching
1200 } ss		
1160 s	1160 s	
	1130 w	
1110 m	1110 vw	C—H in plane def.
1015 w	1015 vw	C—H in plane def.
	920 m	
880 } ss	855 s	C—H out of plane def.
850 } ss		
830 w		
805 s		
730 m	770 m	C—Cl-stretching

Tabelle 6. IR-Spektren von Donor und Donor · SbCl₅
(Hexachlorbutadienbanden sind nicht eingetragen)

Propandiol-1 2-carbonat cm ⁻¹	PDC · SbCl ₅ , cm ⁻¹ (in Hexachlorbutadien)	Zuordnung	
2990 } m	2990 w	C—H-stretching	
2930 } m			
1800 ss	1750 ss	C=O-stretching	
1550 w			
1485 m	1480 w	C—H-def.	
1450 w		C—H-def.	
1390 s	1400 w		
1355 s	1355 m	C—H-def.	
1175 } ss	1200 } ss	C—O-stretching	
1120 } ss			1120 } w
1050 } ss			
	970 s		
950 w	945 m		
780 s	790 s		
715 m	720 w		

Vergleichsdonoren verschieden sind. Die starke Abnahme der chemischen Verschiebung bei der Reaktion von 4-F*Ph*COCl mit SbCl₅ bringt die

Tabelle 7. IR-Spektren von Donor und Donor · SbCl₅
(Nujolbanden sind nicht eingetragen)

4-F(<i>Ph</i>)POCl ₂ cm ⁻¹	4-F(<i>Ph</i>)POCl ₂ · SbCl ₅ cm ⁻¹ (in Nujol)	Zuordnung
3070 } m	3100 sh	C—H-stretching
3100 }		
1590 ss	1590 m	C=C in plane vib.
1495 m	1490 m	C=C in plane vib.
1400 m	1400 sh	
1270 ss		P=O-stretching
1240 ss	1240 s	F—Aryl-stretching
1165 m		
	1160 m	P=O-stretching
1110 s	1110 m	
1015 vw	1010 w	C—H in plane def.
835 s	835 s	C—H out of plane def.
770 w		
710 w	705 vw	
660 m	660 w	

Tabelle 8. IR-Spektren von Donor und Donor · SbCl₅
(Nujolbanden sind nicht eingetragen)

(<i>Ph</i>) ₂ POCl cm ⁻¹	(<i>Ph</i>) ₂ POCl · SbCl ₅ , cm ⁻¹ (in Nujol)	Zuordnung
3060 m	3060 sh	C—H-stretching
1590 m	1590 w	C=C in plane vib.
1480 w		
1440 s	1440 sh	P—Phenyl
1310 w		
1235 ss		P=O-stretching
1120 s	1120 s	
	1070 s	P=O-stretching
1000 m	1000 m	P—Phenyl
930 w		
750 m	745 w	C—H out of plane def.
730 s	735 s	
	710 w	
690 s	680 m	C—H out of plane def.

große Akzeptorstärke des SbCl₅ zum Ausdruck, doch läßt ein wenig ausgeprägter Knick beim Molverhältnis 1 : 1 auf Dissoziation des Komplexes schließen. Wird der relativ starke Vergleichsdonor 4-F*Ph*POCl₂ gewählt, so treten ausgeprägte Knickpunkte als Zeichen der geringeren Dissoziation des Komplexes auf.

Die Donorstärken der gemessenen Lösungsmittel lassen sich in der Weise abstufen, daß z. B. die Änderung der chemischen Verschiebung

bei einer bestimmten Donorkonzentration (Abb. 4) angegeben wird. Die Reihung der Donorstärken stimmt mit der auf kalorimetrischem Wege¹ gefundenen Reihung überein: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \sim \text{SOCl}_2 \ll \text{POCl}_3 \sim \text{SeOCl}_2 < < \text{CH}_3\text{CN} < \text{PDC} < \text{PhPOF}_2 < \text{Aceton} < \text{PhPOCl}_2 < \text{Ph}_2\text{POCl} < < \text{TMP} < \text{DMF} \sim \text{DMSO}$. Die Differenzierung bei den stark donierenden Lösungsmitteln ist nicht mehr sehr ausgeprägt, da sie das Gleichgewicht (1) ganz auf die rechte Seite verschieben und dadurch die relativen Unterschiede der Donorstärken nivellieren.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Reinigung von 1,2-Dichloräthan und die Reinigung und Darstellung der Donoren wurde bereits früher beschrieben¹. SbCl_5 wurde durch mehrmalige Destillation im Vak., TiCl_4 und SnCl_4 durch Destillation unter Normaldruck gereinigt. Tetramethylsilan (Fluka, puriss.) und Trichlorfluormethan (Fa. H. Janko, Wien) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. 4-Fluorbenzoylchlorid (EGA-Chemie KG., Steinheim/Albuch) wurde im Vak. fraktioniert destilliert, $\text{Sdp.}_{9,5} = 67^\circ$. 4-Fluorphenylphosphoroxydichlorid: aus Fluorbenzol und PCl_3 wurde unter Verwendung von AlCl_3 als Katalysator das 4-FPh PCl_2 dargestellt¹⁶ und dieses nach Gefter¹⁷ mittels Cl_2 und SO_2 zu 4-FPh POCl_2 umgesetzt. Reinigung durch mehrmalige Fraktionierung; $\text{Sdp.}_9 = 117^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{FOP}$. Ber. C 33,83, H 1,89, Cl 33,30.
Gef. C 33,41, H 2,06, Cl 33,40.

Die Addukte mit SbCl_5 wurden durch Vereinigung der Donoren mit SbCl_5 in CCl_4 bei der Temp. des schmelzenden CCl_4 dargestellt, mit CCl_4 gewaschen und an der Ölpumpe abgesaugt.

Analysen:

4-FPh $\text{POCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$.	Ber. Cl 48,49.	Gef. Cl 48,6.
4-FPh $\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$.	Ber. Cl 46,49.	Gef. Cl 47,0.
PDC $\cdot \text{SbCl}_5$.	Ber. Cl 44,20.	Gef. Cl 44,4.
(Ph) $_2\text{POCl} \cdot \text{SbCl}_5$.	Ber. Cl 39,71, C 26,91, H 1,88.	Gef. Cl 39,7, C 26,62, H 1,90.

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät der Fa. Perkin-Elmer, Modell 237 ermittelt. Flüssigkeiten wurden direkt nach der Kapillartechnik, Feststoffe in Nujol oder Hexachlorbutadien aufgenommen.

KMR-Spektren wurden auf einem Gerät der Type RS 2 der Fa. A. E. I. bei 60 Mc/s ermittelt. Die Analyse der Spektren von 4-FPh COCl und 4-FPh POCl_2 erfolgte mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage.

Die chemischen Verschiebungen wurden gegen einen internen Standard, im Falle der ^1H -Spektren gegen das Lösungsmittel 1,2-Dichloräthan, im Falle der ^{19}F -Spektren gegen CCl_3F nach der Seitenbandmethode bestimmt. Die

¹⁶ H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 1936 (1965).

¹⁷ J. L. Gefter, J. obschtsch. Chim. **28** (90) 1338 (1958); Chem. Abstr. **53**, 9202 (1959).

angegebenen Werte für die chemischen Verschiebungen stellen Mittelwerte aus mindestens 10 Aufnahmen dar, es wurde jeweils die Mitte jeder Linien-
gruppe gegen zwei Seitenbänder gemessen. Die Messungen erfolgten bei 25°. Die Herstellung der Meßlösungen für die KMR-Spektren erfolgte teils in einer Mischapparatur, teils durch direkte Einwaagen der Donoren in eine Stamm-
lösung von $4\text{-FP}h\text{POCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$ in 1,2-Dichloräthan (+ 10 Vol. % CCl_3F).

In der Trockenkammer wurden dann die Meßlösungen in Probenröhren von 4,6 mm Innendurchmesser abgefüllt und abgeschmolzen.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir dem Österreichischen Forschungsrat.