

Bild 1 Bildungskurve von protoniertem BN: I 0,1 M NaOH, II 0,2 M NaOH; Titrierkurven des protonierten BN: III mit 0,1 M NaOH bei 0,01 M  $\text{FeSO}_4$ ; IV mit 0,2 M NaOH bei 0,01 M  $\text{CoSO}_4$ , V mit 0,1 M NaOH bei 0,01 M  $\text{NiSO}_4$

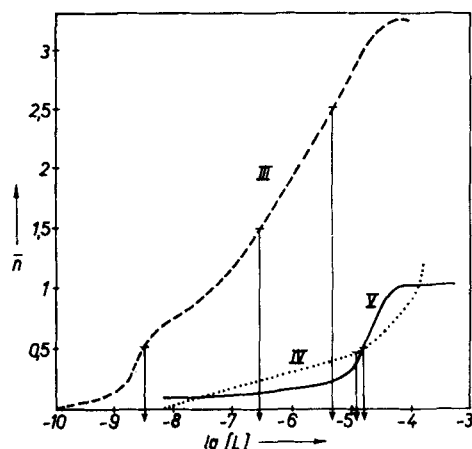


Bild 2 BN-Komplexbildungskurven; III mit  $\text{Fe}^{II}$ , IV mit  $\text{Co}^{II}$ , V mit  $\text{Ni}^{II}$

können mit Hilfe der Bjerrum-Methode die Komplexstabilitätskonstanten berechnet werden [11]. Bild 2 zeigt die BN-Komplexbildungskurven.

Die gefundene Protonisationskonstante von BN sowie die Stabilitätskonstante seiner Komplexe mit  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  und  $\text{Ni}^{II}$  sind in Tab. 1 zusammengefaßt und zum Vergleich die Werte für Phen angegeben [12], [13]. Aus den drei Stabilitätskonstanten des BN-Komplexes mit  $\text{Fe}^{II}$  sieht man, daß der  $\lg \beta_3$ -Wert (20,42) etwas geringer ist als im Falle von Phen (21,30), d.h., der BN-Komplex ist weniger stabil als der Phen-Komplex.

Für BN-Komplexe mit  $\text{Co}^{II}$  und  $\text{Ni}^{II}$  konnte nur eine Stabilitätskonstante bestimmt werden. Aus diesen Werten erkennt man eine ähnliche Stabilität für beide Komplexe. Die BN-Komplexe mit  $\text{Co}^{II}$  und  $\text{Ni}^{II}$  sind weniger stabil als BN-Komplexe mit  $\text{Fe}^{II}$ , und auch im Vergleich zu den Phen  $\text{Co}^{II}$ - und  $\text{Ni}^{II}$ -Komplexen ist ihre Stabilität viel geringer.

Tabelle 1 Stabilitätskonstanten von BN- und Phen-Komplexen mit  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Co}^{II}$  und  $\text{Ni}^{II}$  in wäßrigen Lösungen bei 25 °C; Ionenstärke = 0,1

Ligand	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Metall-Ion	Stabilitätskonstanten		
				$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
1,6-BN	10,80	3,86	$\text{Fe}^{II}$	8,50	15,07	20,42
			$\text{Co}^{II}$	4,87	—	—
			$\text{Ni}^{II}$	4,82	—	—
Phen	4,95	—	$\text{Fe}^{II}$	5,90	11,20	21,30
			$\text{Co}^{II}$	7,25	13,90	19,90
			$\text{Ni}^{II}$	8,80	17,10	24,80

## Literatur

- [1] Sliwa, W.: Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **55** (1981) 2199
- [2] Sliwa, W.; Postawka, A.: J. prakt. Chem. **325** (1983) 157
- [3] Sliwa, W.: Prace. Nauk. Inst. Chem. Org. i Fiz. Politech. Wrocł. 1978, 13, Stud. i Mat. No 8
- [4] Frühauf, H. W.: J. chem. Research [S] **1983**, 216, 218
- [5] Yamagishi, A.: J. chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 9
- [6] Ferguson, G.; Parrez, M.; Monaghan, P. K.; Puddephatt, R. J.: J. chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 267
- [7] Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P.; Kirckhoff, J. R.; McMullin, D. R.: J. chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 513
- [8] Sliwa, W.: Heterocycles **12** (1979) 1207
- [9] Albert, A.; Serjeant, E. P.: The Determination of Ionisation Constants, 2. Aufl., London, Chapman and Hall, 1971
- [10] Calvin, M.; Melchior, N. C.: J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 3270
- [11] Bjerrum, J.: Dan. Mat. Fys. Medd. **4** (1974) 21
- [12] Irving, H.; Mellor, D.: J. chem. Soc. **1962**, 5222
- [13] Anderegg, G.: Helv. chim. Acta **46** (1963) 2397

Natalia Zelichowicz, Wanda Sliwa und Alicia Gaudyn, Pädagogische Universität Czestochowa, Institut für Chemie, VR Polen

eingegangen am 22. März 1985

ZCM 8351

## Zur mechanischen Zersetzung von Silberoxalaten

Bei intensiver mechanischer Beanspruchung kann  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  direkt in  $\text{Ag}^0$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt werden.

Hierüber wurde in [1] berichtet, und experimentell erhaltene Zersetzungskurven sind bereits in [2] kinetisch ausgewertet. Ein Problem für solche Untersuchungen besteht darin, daß bei intensiver, langzeitiger mechanischer Beanspruchung eine undefinierte Erwärmung des Reaktionsraumes eintritt.

Zur Trennung der hier interessierenden mechanischen Effekte auf die Zersetzung des  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  von thermischen Einflüssen wurden die Mahlgefäße von außen im Temperaturbereich  $T = 20\text{--}90^\circ\text{C}$  thermostatiert. Die so erhaltenen Zersetzungskurven für  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Bild 1) wurden mit Hilfe der Gleichungen von Prout-Tompkins (Kurve 1) und Arrhenius-Erofeev (Kurven 2a, 2b, 2c) ausgewertet und in Form der Arrhenius-Beziehung dargestellt. Im Temperatur-

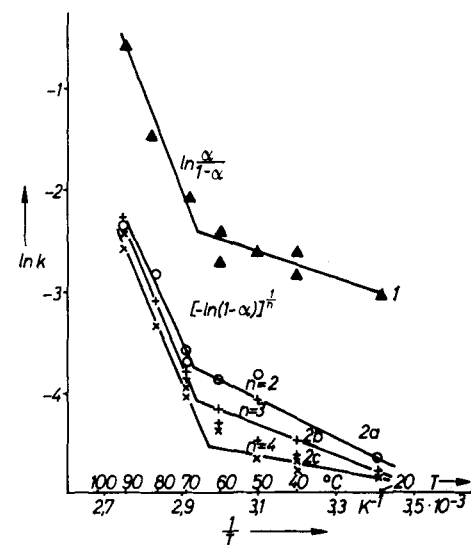


Bild 1 Einfluß der Bearbeitungstemperatur  $T$  durch Thermostatierung der Mahlgefäße auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

Bearbeitung von  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Einwaage 5 g) auf einer Schwingmühle LS 16, VEB Kefama Katzhütte, Amplitude 3 mm, Frequenz 1360  $\text{min}^{-1}$ , Mahlgefäße (1 l) und Kugeln (950 g,  $\varnothing$  19 mm) aus Korund

bereich 20–60°C ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  mit etwa 15 kJ/mol sehr niedrig, d.h., die Zersetzung wird in diesem Bereich weitgehend mechanisch und nicht thermisch induziert. Zwischen 60 bis 90°C beträgt  $E_A$  etwa 70 kJ/mol, hier beginnt zusätzlich zur mechanischen die thermische Anregung ( $E_A$  für die thermische Zersetzung 113–150 kJ/mol [3]) Einfluß auf die Zersetzung des Oxalates zu nehmen.

Um den Reaktionsweg zu untersuchen, wurde das Aktivierungsaggregat mit einem Quadrupolmassenspektrometer QFM 2 gekoppelt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte konnten auf diese Weise direkt aus dem Reaktionsraum (die Bearbeitung erfolgte bei einem Druck von 100–1000 Pa) in das Massenspektrometer geleitet werden. Die freigesetzten Gasmengen (s. Bild 2) weisen

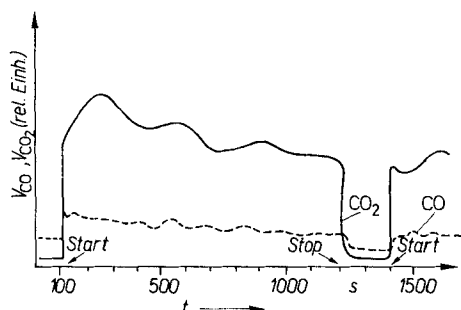


Bild 2 Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung während der mechanischen Bearbeitung von  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;

Bearbeitung von  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Einwaage 150 mg + 150 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) auf einem Vibrator, Amplitude 50 mm, Frequenz 1400  $\text{min}^{-1}$ , Stahlgefäß (37 ml) mit einer Stahlkugel (8 g)

aus, daß die Zersetzung mit dem Impact einsetzt und mit dem Abschluß der Bearbeitung endet. Eine Initiierungsperiode und eine Nachreaktion sind unter den gewählten intensiven Beanspruchungsbedingungen und kurzen Unterbrechungszeiten nicht festzustellen. Als Zersetzungsprodukt dominiert mit der Massenzahl 44 das  $\text{CO}_2$ .  $\text{CO}$  (Bild 2) entsteht sekundär aus  $\text{CO}_2$  in der Ionenquelle. Dieser Sachverhalt spricht dafür, daß analog zur thermischen und Strahlenzersetzung bei Bearbeitung das angeregte Oxalat-Anion ohne Zwischenstufen in zwei Moleküle  $\text{CO}_2$  zerfällt.

Herrn Dr. M. Roßberg, Berlin, danken wir für die Messungen mit dem Massenspektrometer.

#### Literatur

- [1] Winkler, E.; Jost, H.; Heinicke, G.: Z. Chem. **19** (1979) 426
- [2] Urakav, F. Ch.; Avvakumov, E. G.; Jost, H.: Izvest. So. Akad. Nauk SSSR, Ausg. **3** (1982) 9
- [3] Tompkins, F. C.: Trans. Faraday Soc. **1948**, 206

Jürgen Jedamzik und Hartmut Jost, Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

eingegangen am 28. Mai 1985

ZCM 8416

#### Festelektrolyt-Sauerstoffelektroden mit verminderter Brenngassensitivität durch depolarisierend wirkende oxidische Zwischenschichten<sup>1)</sup>

Im Rahmen von Untersuchungen von Sauerstoffelektroden auf oxidenleitenden Festelektrolyten auf ihre Sensitivität für oxydierbare Gasbestandteile X [1]–[3] haben wir geprüft, wie sich dünne, zwischen Festelektrolyt und Platin gebrachte,  $\text{UO}_2$ - oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -haltige oxidische Schichten, von denen bekannt ist, daß sie die Polarisierbarkeit herabsetzen [4]–[6], auf die Brenngassensitivität auswirken.

<sup>1)</sup> 51. Mitteilung über oxidenleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten; 50. Mitteilung vgl. [7]

Als Festelektrolyt dienten 1 mm starke Sinterkörper (Halbzylinderschalen) aus  $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$  mit rauher Oberfläche. Das aus den Oxiden durch Festkörperreaktion hergestellte, feinst gemörserte Schichtmaterial wurde in Aceton-Nitrocellulose suspendiert und auf die Außenfläche der Körper aufgetragen und gesintert (Ausgangszusammensetzung und Flächendichte s. Bild 1). Die Sintertemperaturen der Proben 3 bis 5 lagen bei 900 und die von den Proben 1 und 2 bei 1100°C. Außen- und Innenfläche der Festelektrolytkörper wurden anschließend gleichartig durch Aufstreichen und Einbrennen einer Platinmohr-Suspension (Aceton-Nitrocellulose) 30 min bei 900°C platinisiert. Die erhaltenen feinporösen Pt-Schichten mit Flächendichten zwischen 10 und 20  $\text{mg}/\text{cm}^2$  bedeckten auf der jeweiligen Fläche (0,6–1  $\text{cm}^2$ ) den Festelektrolytkörper makroskopisch vollständig.

Für die Untersuchungen wurden die Elektroden mit zwei 1 mm starken Platindrähten pinzettenartig kontaktiert und die so gehaltenen Zellen in einem 18 mm weiten Quarzrohr gegen einen Luftstrom gerichtet angeordnet und mit einem elektrischen Ofen auf etwa 700°C aufgeheizt. Der Luftstrom wurde an einem auf 450°C erhitzten  $\text{MnO}_2$ - $\text{CuO}$ -Katalysator von oxydablen Verunreinigungen befreit und in einem thermostatisierten Spiralrohr-sättiger mit n-Heptanol unter Einhaltung der Bedingung  $p(\text{X}) \leq 0,001 p(\text{O}_2)$  beladen. Bei konstant eingestellter Brenngaskonzentration und konstant auf einen Wert zwischen 5 und 20 l/h eingestelltem Gasvolumenstrom wurde die Zellspannung  $U$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  nach Abschalten des Ofens zwischen 650 und 350°C (Abkühlungsgeschwindigkeit 8 K/min) gemessen. Durch die Temperaturänderung bedingte Nichtgleichgewichtszellspannungen, die nicht von der Brenngassensitivität herrührten und die außer bei  $\text{UO}_2$ -reicher Zwischenschicht (Probe 2) geringfügig waren ( $< 5$  mV), wurden eliminiert, indem von den mit X-haltiger Luft gemessenen  $U(\text{X})$  die unter gleichen Bedingungen mit reiner Luft erhaltenen Meßwerte  $U(\text{O})$  subtrahiert wurden.

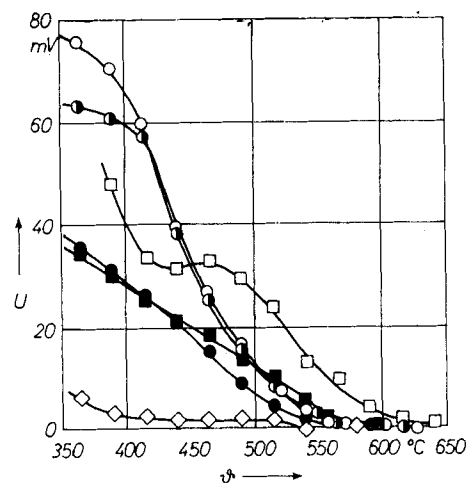


Bild 1 Zellspannung gassymmetrischer Festelektrolytzellen des Typs  $\text{Pt}, \text{O}_2, \text{X}(\text{Luft}) | \text{DOZ} | \text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85} | \text{O}_2, \text{X}(\text{Luft}), \text{Pt}$  bei strömendem Gas in Abhängigkeit von der Temperatur; DOZ: depolarisierend wirkende oxidische Zwischenschicht, X: n-Heptanol (170 Vol.-ppm); Gasvolumenstrom 15 l (NTP)/h; 1 —■—  $\text{Zr}_{0,75}\text{Yb}_{0,18}\text{U}_{0,07}\text{O}_{1,91}$  3,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 2 —□—  $\text{Zr}_{0,2}\text{U}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  5,3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 3 —●—  $\text{Bi}_{1,7}\text{Nd}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  4,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 4 —○—  $\text{Bi}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$  2,3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 5 —●—  $\text{Bi}_{1,8}\text{Tb}_{0,4}\text{O}_3$  3,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 6 —◇—  $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$  0  $\text{mg}/\text{cm}^2$

Wie Bild 1 zeigt, liegt  $U$  (korrigiert) oberhalb 600°C bei Null und steigt mit abnehmender Temperatur je nach Art der Zwischenschicht mehr oder weniger rasch an. Zum Vergleich enthält Bild 1 die  $U, \vartheta$ -Kurve einer Zelle ohne Zwischenschicht (Probe 6). Bei der Vergleichszelle kompensieren sich die durch das Brenngas induzierten Abweichungen der Galvani-Spannung  $g$  vom Gleichgewichtswert  $g_{\text{eq}}$  in beiden Elektroden weitgehend, so daß nur kleine Zellspannungen meßbar werden, die im wesentlichen durch die nicht völlig gleichen Strömungsbedingungen an beiden chemisch gleichen Elektroden hervorgerufen werden. Der Einfluß der Zwischenschicht ergibt sich aus der Differenz zwischen der jeweiligen  $U, \vartheta$ -Kurve und der Vergleichskurve.