

Über das Verhalten einiger verfestigter Gase im polarisierten Licht*).

Von Doz. Dr. habil. E. POHLAND, Berlin.

(Eingeg. 5. Juni 1936.)

Strukturuntersuchungen verfestigter Gase auf röntgenographischem Wege sind bisher nur nach dem *Debye-Scherrer*- oder *Seemann-Bohlin*-Verfahren möglich¹⁾; eine befriedigende Strukturaufklärung ist demnach nur bei solchen Substanzen möglich, die kubische Symmetrie besitzen. Da Aufnahmen bei tiefen Temperaturen trotz wesentlicher Verbesserung der Aufnahmetechnik — vgl. z. B. die neuen Röntgenkammern von *E. Zintl*, *W. Haucke*²⁾ und *E. Pohland*³⁾ — immer noch in der experimentellen Durchführung zeitraubend sind, so ist es zweckmäßig, durch eine einfacher durchzuführende Voruntersuchung im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols festzustellen, welchen Grad von Symmetrie die zu untersuchende Substanz aufzeigt. Kubische Symmetrie ist an der völligen Auslöschung, die bei synchron gedrehten Nikols erhalten bleibt, ohne Schwierigkeiten zu erkennen; mitunter ist es sogar möglich, mit Hilfe der *Amici-Bertrand*-Linse bei konoskopischer Beobachtung auf Grund von Teilachsenbildern zu entscheiden, ob die Substanz optisch ein- oder zweiachsig ist. Auch Kristallwachstum und Auslösungsrichtungen können zur Beurteilung der Frage des Kristallsystems mit herangezogen werden.

Bei der Auswahl der zur Untersuchung gelangenden Substanzen war der Gesichtspunkt maßgebend, einmal zu prüfen, inwieweit Zusammenhänge zwischen Symmetrie und Gesamtelektronenzahl bestehen. Die Elektronenzahlen (künftig als E. Z. bezeichnet) der Edelgase und die mit ihnen verknüpfte regelmäßige Konfiguration begünstigen anscheinend das Zustandekommen kubischer Symmetrie, denn wie die folgende Übersicht zeigt, tritt bei den Edelgasen durchweg kubische Symmetrie auf. Ebenso sind die einfachen Wasserstoffverbindungen kubisch; niedere Symmetrie tritt erst dann auf, wenn, wie im Falle des Wassers, das Formelgewicht zu verdoppeln ist, oder wenn mehrere schwere (im Vergleich zu H) Atome im Molekülverband zusammentreten, wie im C₂H₆, das trotz der mit Ar übereinstimmenden E. Z. von 18 hexagonal kristallisiert¹⁸⁾. In der Reihe der Wasserstoffverbindungen erwies sich, der Erwartung entsprechend, wie eine mit Dr. *E. Falk* durchgeführte Untersuchung zeigte, SbH₃ (E. Z. 54) als kubisch,

*) Die Arbeit wurde ausgeführt im chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

¹⁾ Eine Ausnahme macht bislang nur eine von *M. Ruhemann* (Z. Physik **76**, 368 [1932]) durchgeführte Drehkristallaufnahme des β-Stickstoffs, bei der jedoch mehrere Einzelkristalle gleichzeitig im Röntgenlicht standen.

²⁾ *E. Zintl u. W. Haucke*, Z. physik. Chem. Abt. A, **174**, 314 [1935].

³⁾ *E. Pohland*, ebenda Abt. B, **26**, 238 [1934].

⁴⁾ *J. de Smedt, W. H. Keesom u. H. H. Moy*, Proc. Acad. Amsterdam **33**, 255 [1930].

⁵⁾ *F. Simon u. Cl. v. Simson*, Z. Physik **25**, 160 [1924].

⁶⁾ *G. Natta u. A. Nasini*, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **12**, 141 [1930].

⁷⁾ *G. Natta u. A. Nasini*, ebenda [6] **11**, 1009 [1930].

⁸⁾ *G. Natta*, Gazz. chim. ital. **63**, 425 [1933].

⁹⁾ *G. Natta*, ebenda.

¹⁰⁾ *B. Ruhemann u. F. Simon*, Z. physik. Chem. Abt. B, **15**, 389 [1932].

¹¹⁾ *W. H. Bragg*, Proc. physic. Soc. **34**, 98 [1922].

¹²⁾ *G. Natta*, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **11**, 749 [1930].

¹³⁾ *L. Vegard*, Naturwiss. **18**, 1098 [1930].

¹⁴⁾ *H. Mark u. E. Pohland*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **61**, 532 [1925].

¹⁵⁾ *G. Natta u. E. Casazza*, Gazz. chim. ital. **60**, 851 [1930].

¹⁶⁾ *G. Natta u. E. Casazza*, ebenda.

¹⁷⁾ *J. C. McLennan, W. G. Plummer*, Philos. Mag. J. Sci. [7] **7**, 761 [1929].

¹⁸⁾ *H. Mark u. E. Pohland*, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **62**, 103 [1925].

HCN dagegen als niedriger symmetrisch. Bei den Sauerstoffverbindungen läßt sich infolge mangelnder Untersuchungen noch kein Überblick gewinnen; nach den bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten sich CO₂¹⁹⁾ und N₂O²⁰⁾ (beide mit der E. Z. 22) und NO₂²¹⁾ (E. Z. 23) als kubisch. CO²²⁾ (E. Z. 14) ist bei 20° absolut kubisch, bei höheren Temperaturen hexagonal. NO (E. Z. 15) und SO₂ (E. Z. 32) sind nach unseren Feststellungen nicht kubisch, sondern niedriger symmetrisch.

	Symmetrie	E. Z.	Autor		Symmetrie	E. Z.	Autor
I ₂	—	2		H ₂ F ₂	—	—	
Ne	kubisch	10	¹⁾	HCl	kubisch	18	²⁾
Ar	kubisch	18	³⁾	HBr	kubisch	36	⁴⁾
Kr	kubisch	36	⁵⁾	HJ	tetragon.	54	⁶⁾
Xe	kubisch	54	⁷⁾				
(H ₂ O) ₂	hexagon.	20	¹¹⁾	NH ₃	kubisch	10	¹²⁾
Li ₂ S	kubisch	18	¹³⁾	PH ₃	kubisch	18	¹⁴⁾
Li ₂ Se	kubisch	36	¹⁵⁾	AsH ₃	kubisch	36	¹⁶⁾
H ₂ Te	—	54	¹⁷⁾	SbH ₃	—	54	¹⁸⁾
CH ₄	kubisch	10	¹⁹⁾				
SiH ₄	—	18	—				
GeH ₄	—	36	—				

Experimenteller Teil.

Zur optischen Untersuchung wurden die Gase in einer etwa 0,1 mm weiten Quarzküvette²³⁾ über oder in flüssiger Luft oder in einem Kältebad in einem *Weinhold*-Gefäß mit einem umlegbaren Polarisationsmikroskop mit synchroner Nikolführung und *Amici-Bertrand*-Linse, das durch ein besonderes, sehr schweres Stativ in geeigneter Schräglage gehalten wurde, zwischen gekreuzten Nikols beobachtet. Durch Heben und Senken des *Weinhold*-Gefäßes läßt sich die Substanz verfestigen und wieder schmelzen, so daß das Kristallwachstum bzw. die Verflüssigung der Substanz sich im Blickfeld vollziehen. Von Vorteil ist hierbei, die flüssige Luft vorher zu filtrieren und ihr einige Kristalle Uranylnitrat zuzusetzen, um sie optisch klar zu erhalten; weiterhin empfiehlt es sich, die Küvette mit einem mit absolutem Alkohol getränkten Waitebüschchen abzuwischen, wodurch ein Beschlagen durch Feuchtigkeit vermieden wird.

Antimonwasserstoff. SbH₃ wurde durch Eintragen von Magnesiumantimonid in HCl dargestellt²⁴⁾ und in einer Stockschen Vakuumapparatur²⁵⁾ durch fraktionierte Destillation und Kondensation gereinigt; auch das Einbringen in die Quarzküvette erfolgt naturgemäß im Vakuum. Beim langsamen Abkühlen erstarrt SbH₃, ohne daß eine Aufhellung im Blickfeld eintritt, SbH₃ ist demnach kubisch. Bei sehr plötzlichem Abkühlen gelingt es mitunter, wenn keine kubischen Keime in der Flüssigkeit vorhanden sind, auch eine doppelbrechende Modifikation zu erhalten, die bei weniger tiefen Temperaturen in die kubische Modifikation übergeht²⁶⁾.

Cyanwasserstoff. HCN wurde aus KCN und konz. H₂SO₄ dargestellt, durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt und die Reinheit durch Tensionsmessungen geprüft. HCN besitzt ein sehr großes Kristallisierungsvermögen; bei langsamem Wachsen werden sehr große, einheitlich doppelbrechende Felder erhalten, bei rascher Kristallisation werden spitze Nadeln ausgebildet, die gerade Auslösung zeigen.

Stickstoffoxyd. NO wurde durch Reduktion einer Lösung von KNO₂ in konz. H₂SO₄ mit Hg erhalten, gewaschen, durch Wattefilter entnebelt, in der Vakuumapparatur als eine

¹⁸⁾ *H. Mark u. E. Pohland*, ebenda **61**, 293 [1925].

¹⁹⁾ *J. de Smedt u. W. H. Keesom*, Proc. Acad. Amsterdam **27**, 839 [1924].

²⁰⁾ *L. Vegard*, Z. Physik **68**, 184 [1931].

²¹⁾ *L. Vegard*, ebenda **61**, 185 [1930]; **88**, 235 [1934].

²²⁾ *Vgl. hierzu E. Pohland*, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 273 [1931]; *W. Wahl*, Z. physik. Chem. Abt. A, **84**, 101 [1913].

²³⁾ *A. Stock u. W. Doht*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2270 [1902].

²⁴⁾ *A. Stock*, ebenda **54** A, 142 [1921].

²⁵⁾ *E. Pohland*, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 273 [1931] beim SiBr₄ beobachtet.

in dünnen Schichten schwach blaue Substanz kondensiert und zu einem farblosen Gas vergast. Spuren von NO_2 würden sich durch eine Braunfärbung des Gases bemerkbar gemacht haben. NO erstarrt stets doppelbrechend und zeigt kein besonderes Kristallisierungsvermögen.

Schwefeldioxyd. SO_2 wurde einer Bombe entnommen; es läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhalten²⁷⁾. SO_2 erweist sich als doppelbrechend, bei seinen

²⁷⁾ A. Stock, F. Henning, E. Kuß, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1124 [1921].

Kristallwachstumsformen fällt die Ähnlichkeit mit gefiederten Riskristallen auf.

Zusammenfassung.

Bei der optischen Untersuchung einiger in der Stockschen Vakuumpippe rein dargestellter Gase im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols erwiesen sich HCN , NO , SO_2 als doppelbrechend, SbH_3 als dimorph, wobei die kubische Modifikation die beständige und leichter erhältliche darstellt. [A. 71.]

Zur Kenntnis des Zersetzungsmechanismus von Methanol¹⁾.

Von Dr. ERNST KUß, Duisburger Kupferhütte.

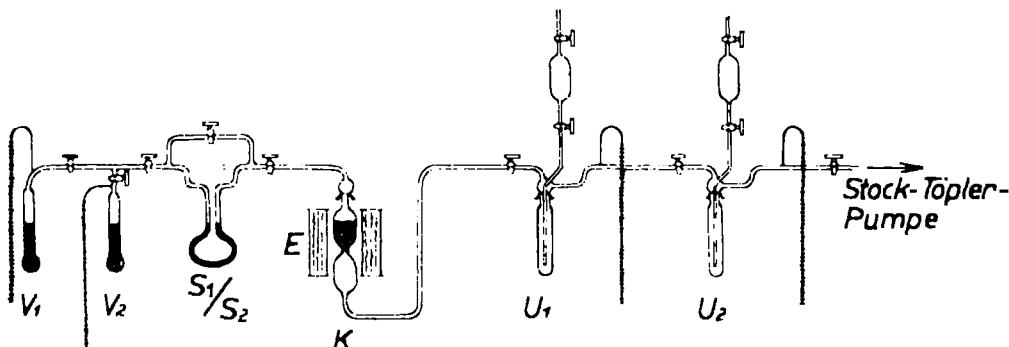
(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Inhalt: Zweck der Untersuchung — Apparatives — Versuchsführung — Beobachtete Reaktionsprodukte — Reaktionsgleichungen, nach denen die Reaktionsprodukte gebildet sein können — Versuchsergebnisse und Diskussion des Zersetzungsmechanismus von Methanol an Quarz, Silber, Platin, Aluminium, Kupfer, Eisen, gebranntem Kalk, Preßkohle.

Für die technische Gewinnung von Formaldehyd aus synthetischem Methanol war es von Interesse, den Zersetzungsmechanismus von Methanol²⁾ in Abhängigkeit von verschiedenen Materialien zu kennen, die als Kontaktsubstanzen bzw. als Baumaterial für technische Anlagen in Frage kamen³⁾.

Die Untersuchung wurde in einer Stockschen Apparatur durchgeführt, die für diesen Zweck vereinfacht worden war (Abb.), und in der die Quecksilberventile durch Leit-

durch Dimethyläther⁴⁾ als Zersetzungskomponente trat, die zu weiteren Zersetzungprodukten führte, wurde dieser Mechanismus getrennt geklärt und aus dem Gesamtzersetzungsmechanismus des Methanols ausgeschaltet, indem über das gleiche Kontaktmaterial unter gleichen physikalischen Bedingungen nacheinander Methanol und Dimethyläther geleitet wurden. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren: V_1 und V_2 wurden bei solchen Temperaturen (Kältebäder) gehalten, daß Methanol bzw.

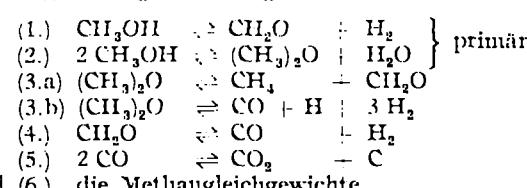


ähnlich ersetzt worden waren; sie bestand aus den Vorratsgefäßen V_1 und V_2 , den Strömungsmanometern S_1 und S_2 , dem Kontaktrohr K mit elektrischem Ofen E , den Kondensationsgefäßen U_1 und U_2 mit Manometern und einer automatisch arbeitenden Stock-Töpler-Pumpe zum Abpumpen der flüchtigen, bei Zimmertemperatur pumpbaren Reaktionsprodukte.

Bei S_1 gemessene Methanol dampfmengen wurden bei kleinen Drücken (etwa 20 mm) über verschiedene, auf höhere Temperatur erhitzte Materialien (in K) geleitet und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt. Als Zersetzungstemperatur wurde diejenige Temperatur gewählt, bei der gerade deutlich der Zersetzungsbeginn beobachtet werden konnte. Nachdem sich zeigte,

Dimethyläther mit etwa 20 mm Druck durch K strich, worin das als Kontakt dienende Material vorher im Vakuum bei höherer Temperatur entgast worden war. Die Methanol- bzw. Dimethyläthermengen wurden an S_1 bzw. S_2 laufend gemessen. U_1 wurde auf -80° , U_2 auf etwa -190° (fl. N_2) gekühlt; die durch die Gefäße hindurchgehenden Reaktionsprodukte wurden abgepumpt und analysiert. Die in U_1 bzw. U_2 kondensierten Produkte wurden in U_1 vereinigt, fraktioniert zerlegt und der entstandene Dimethyläther bei -80° abgepumpt. Der bei -80° in U_1 verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und analysiert.

An Reaktionsprodukten wurden gefunden⁵⁾: CH_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, H_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 und C. Der quantitative Befund ließ sich in befriedigender Weise durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergeben:



¹⁾ Die Versuche wurden 1924 im Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie Werk Oppau durchgeführt; der Direktion der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen a. Rh. danke ich für die Erlaubnis, die Ergebnisse dieser Arbeit hier veröffentlicht zu dürfen.

²⁾ In der Literatur liegt eine Reihe von Arbeiten hierüber vor; es sei nur verwiesen auf: Ipatiew, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 596 [1901]; Le Blanc u. Plaschke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17, 55ff. [1911]; Orloff, Formaldehyd, 1909, S. 183ff.; Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 263 [1905]; Wieland, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484 [1912].

³⁾ Es handelt sich hier also um eine rein technische Untersuchung qualitativer Art. Die Arbeit erhebt daher keinen Anspruch darauf, wissenschaftlich abgeschlossen zu gelten.

⁴⁾ Eine gesonderte Untersuchung von Formaldehyd erübrigte sich, da der Reaktionsverlauf auch ohne diese Untersuchung mit der erforderlichen Klarheit zu überschauen war.

⁵⁾ Vgl. später, Versuche 1—8.