

# 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 möglich<sup>1)</sup>; 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*<sup>2)</sup> und *E. Pohland*<sup>3)</sup> — 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 aufweist. 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 Auslöschungsrichtungen 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  $C_2H_6$ , das trotz der mit Ar übereinstimmenden E. Z. von 18 hexagonal kristallisiert<sup>18)</sup>. In der Reihe der Wasserstoffverbindungen erwies sich, der Erwartung entsprechend, wie eine mit Dr. *E. Falk* durchgeführte Untersuchung zeigte,  $SbH_3$  (E. Z. 54) als kubisch,

HCN dagegen als niedriger symmetrisch. Bei den Sauerstoffverbindungen läßt sich infolge mangelnder Untersuchungen noch kein Überblick gewinnen; nach den bisher durchgeführten Untersuchungen zeigten sich  $CO_2$ <sup>19)</sup> und  $N_2O$ <sup>20)</sup> (beide mit der E. Z. 22) und  $NO_2$ <sup>21)</sup> (E. Z. 23) als kubisch.  $CO$ <sup>22)</sup> (E. Z. 14) ist bei 20° absolut kubisch, bei höheren Temperaturen hexagonal. NO (E. Z. 15) und  $SO_2$  (E. Z. 32) sind nach unseren Feststellungen nicht kubisch, sondern niedriger symmetrisch.

	Symmetrie	E. Z.	Autor		Symmetrie	E. Z.	Autor
He	—	2	—	Ne	—	—	—
Ne	kubisch	10	4)	Ar	kubisch	18	5)
Ar	kubisch	18	5)	Kr	kubisch	36	6)
Kr	kubisch	36	6)	Xe	kubisch	54	7)
Xe	kubisch	54	7)				
$(H_2O)_2$	hexagon.	20	11)	$NH_3$	kubisch	10	11)
$H_2S$	kubisch	18	11)	$PH_3$	kubisch	18	12)
$H_2Se$	kubisch	36	13)	$AsH_3$	kubisch	36	14)
$H_2Te$	—	54	—	$SbH_3$	—	54	—
$CH_4$	kubisch	10	17)				
$SiH_4$	—	18	—				
$GeH_4$	—	36	—				

## Experimenteller Teil.

Zur optischen Untersuchung wurden die Gase in einer etwa 0,1 mm weiten Quarzküvette<sup>23)</sup> 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 Uranylнитrat zuzusetzen, um sie optisch klar zu erhalten; weiterhin empfiehlt es sich, die Küvette mit einem mit absolutem Alkohol getränkten Wattebüschchen abzuwischen, wodurch ein Beschlagen durch Feuchtigkeit vermieden wird.

Antimonwasserstoff.  $SbH_3$  wurde durch Eintragen von Magnesiumantimonid in HCl dargestellt<sup>24)</sup> und in einer *Stockschen* Vakuumapparatur<sup>25)</sup> durch fraktionierte Destillation und Kondensation gereinigt; auch das Einbringen in die Quarzküvette erfolgt naturgemäß im Vakuum. Beim langsamen Abkühlen erstarrt  $SbH_3$ , ohne daß eine Aufhellung im Blickfeld eintritt,  $SbH_3$  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 übergeht<sup>26)</sup>.

Cyanwasserstoff. HCN wurde aus KCN und konz.  $H_2SO_4$  dargestellt, durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt und die Reinheit durch Tensionsmessungen geprüft. HCN besitzt ein sehr großes Kristallisationsvermögen; bei langsamem Wachsen werden sehr große, einheitlich doppelbrechende Felder erhalten, bei rascher Kristallisation werden spitze Nadeln ausgebildet, die gerade Auslöschung zeigen.

Stickstoffoxyd. NO wurde durch Reduktion einer Lösung von  $KNO_3$  in konz.  $H_2SO_4$  mit Hg erhalten, gewaschen, durch Wattefilter entnebelt, in der Vakuumapparatur als eine

<sup>18)</sup> H. Mark u. E. Pohland, ebenda 61, 293 [1925].

<sup>20)</sup> J. de Smedt u. W. H. Keesom, Proc. Acad. Amsterdam 27, 839 [1924].

<sup>21)</sup> L. Vegard, Z. Physik 68, 184 [1931].

<sup>22)</sup> L. Vegard, ebenda 61, 185 [1930]; 88, 235 [1934].

<sup>23)</sup> Vgl. hierzu E. Pohland, Z. anorg. allg. Chem. 201, 273 [1931]; W. Wahl, Z. physik. Chem. Abt. A. 84, 101 [1913].

<sup>24)</sup> A. Stock u. W. Dohrt, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2270 [1902].

<sup>25)</sup> A. Stock, ebenda 54 A, 142 [1921].

<sup>26)</sup> Eine ähnliche Umwandlung wurde von E. Pohland (Z. anorg. allg. Chem. 201, 273 [1931]) beim  $SiBr_4$  beobachtet.

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

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme macht bislang nur eine von M. Ruhemann (Z. Physik 76, 368 [1932]) durchgeführte Drehkristallaufnahme des  $\beta$ -Stickstoffs, bei der jedoch mehrere Einzelkristalle gleichzeitig im Röntgenlicht standen.

<sup>2)</sup> E. Zintl u. W. Haucke, Z. physik. Chem. Abt. A. 174, 314 [1935].

<sup>3)</sup> E. Pohland, ebenda Abt. B. 26, 238 [1934].

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

<sup>5)</sup> F. Simon u. Cl. v. Simon, Z. Physik 25, 160 [1924].

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

<sup>7)</sup> G. Natta u. A. Nasini, ebenda [6] 11, 1009 [1930].

<sup>8)</sup> G. Natta, Gazz. chim. ital. 63, 425 [1933].

<sup>9)</sup> G. Natta, ebenda.

<sup>10)</sup> B. Ruhemann u. F. Simon, Z. physik. Chem. Abt. B. 15, 389 [1932].

<sup>11)</sup> W. H. Bragg, Proc. phys. Soc. 34, 98 [1922].

<sup>12)</sup> G. Natta, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 11, 749 [1930].

<sup>13)</sup> L. Vegard, Naturwiss. 18, 1098 [1930].

<sup>14)</sup> H. Mark u. E. Pohland, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 61, 532 [1925].

<sup>15)</sup> G. Natta u. E. Casazza, Gazz. chim. ital. 60, 851 [1930].

<sup>16)</sup> G. Natta u. E. Casazza, ebenda.

<sup>17)</sup> J. C. McLennan, W. G. Plummer, Philos. Mag. J. Sci. [7] 7, 761 [1929].

<sup>18)</sup> H. Mark u. E. Pohland, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 62, 103 [1925].

in dünnen Schichten schwach blaue Substanz kondensiert und zu einem farblosen Gas vergast. Spuren von  $\text{NO}_2$  würden sich durch eine Braunfärbung des Gases bemerkbar gemacht haben.  $\text{NO}$  erstarrt stets doppelbrechend und zeigt kein besonderes Kristallisationsvermögen.

Schwefeldioxyd.  $\text{SO}_2$  wurde einer Bombe entnommen; es läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhalten<sup>27)</sup>.  $\text{SO}_2$  erweist sich als doppelbrechend, bei seinen

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

Kristallwachstumsformen fällt die Ähnlichkeit mit gefiederten Eiskristallen auf.

### Zusammenfassung.

Bei der optischen Untersuchung einiger in der Stockschen Vakuumapparatur rein dargestellter Gase im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols erwiesen sich  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  als doppelbrechend,  $\text{SbH}_3$  als dimorph, wobei die kubische Modifikation die beständigere und leichter erhältliche darstellt. [A. 71.]

## Zur Kenntnis des Zersetzungsmechanismus von Methanol<sup>1)</sup>.

Von Dr. ERNST KUß, Duisburger Kupferhütte.

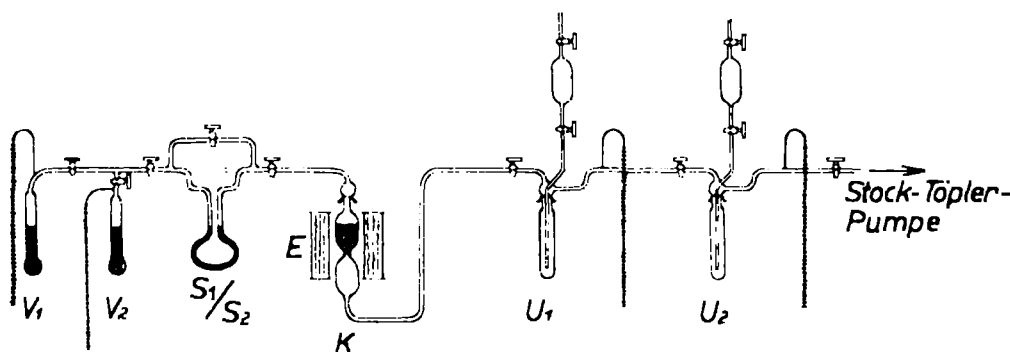
(Eingeg. 6. Juni 1936.)

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 Methanol<sup>2)</sup> in Abhängigkeit von verschiedenen Materialien zu kennen, die als Kontaksubstanzen bzw. als Baumaterial für technische Anlagen in Frage kamen<sup>3)</sup>.

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

daß Dimethyläther<sup>4)</sup> als Zersetzungskomponente auftrat, die zu weiteren Zersetzungsprodukten 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.

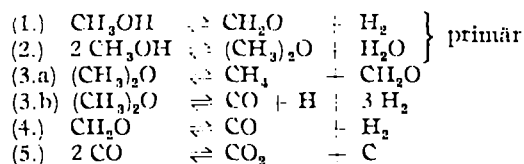


hähne ersetzt worden waren; sie bestand aus den Vorratsgefäßen  $V_1$  und  $V_2$ , den Strömungsmanometern  $S_1$  und  $S_2$ , dem Kontaktrohr  $K$  mit elektrischem Ofen  $E$ , den Kondensationsgefäßen  $U_1$  und  $U_2$  mit Manometern und einer automatisch arbeitenden Stock-Töpler-Pumpe zum Abpumpen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

Bei  $S_1$  gemessene Methanoldampfmenngen wurden bei kleinen Drucken (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  $-80^\circ$ ,  $U_2$  auf etwa  $-190^\circ$  (fl.  $\text{N}_2$ ) 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  $-80^\circ$  abgepumpt. Der bei  $-80^\circ$  in  $U_1$  verbleibende Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und analysiert.

An Reaktionsprodukten wurden gefunden<sup>5)</sup>:  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}$ . Der quantitative Befund ließ sich in befriedigender Weise durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergeben:



und (6.) die Methangleichgewichte.

<sup>1)</sup> 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 veröffentlichen zu dürfen.

<sup>2)</sup> 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, 55 ff. [1911]; *Orloff*, Formaldehyd, 1909, S. 183 ff.; *Sabatier* u. *Senderens*, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 263 [1905]; *Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 484 [1912].

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

<sup>4)</sup> Eine gesonderte Untersuchung von Formaldehyd erübrigt sich, da der Reaktionsverlauf auch ohne diese Untersuchung mit der erforderlichen Klarheit zu überschauen war.

<sup>5)</sup> Vgl. später, Versuche 1—8.