

H. E. SCHWIETE, Aachen: Beitrag zur Erkennung von Spannungen in Steingutscherben.

Das Steingut, das aus den gleichen Rohstoffen in derselben Weise bei 1200 °C zu verschiedenen Zeiten gebrannt wurde, zeigte im Verhalten wesentliche Unterschiede. Das aus der einen Produktion stammende Material hatte ungenügende Haltbarkeit. Nach dem Erkalten traten starke Risse auf, während die andere, zeitlich früher

liegende Produktion einwandfrei war und blieb. Eine röntgenographische Untersuchung zeigte keine Unterschiede zwischen den beiden Produkten. Daher wurden die Scherben elektronenmikroskopisch nach dem Lackabdruckverfahren untersucht. Dabei waren in den Oberflächen deutliche Unterschiede zu erkennen, die auf verschiedene Spannungen zurückgeführt werden. Im Lichtmikroskop sind die Unterschiede kaum wahrnehmbar. —L. [VB 510]

Institut für Anorganische Chemie der TH. Aachen

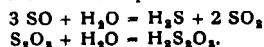
Anlaßlich der Einweihungsfeier des neuerbauten Institutes am 3. Oktober 1953 (vgl. Nachr. aus Chem. u. Technik 1, 187 [1953]) wurden folgende wissenschaftliche Vorträge gehalten:

P. W. SCHENK, Hannover: Das Schwefelmonoxyd.

Schwefelmonoxyd kann in der Glimentladung bei Drucken von ca. 1 Torr aus Schwefeldampf und Schwefeldioxyd dargestellt werden. Auch aus den Thionylhalogeniden läßt es sich durch Halogenentzug oder thermische Spaltung gewinnen. Für präparative Zwecke ist die einfachste Darstellung die Verbrennung von Schwefel in reinem Sauerstoff bei niedrigen Drucken (ca. 5–10 Torr). Es ist als Gas nur bei Partialdrucken unter 1 Torr einigermaßen beständig, während es bei höheren Drucken sehr rasch polymerisiert und zerfällt. Analoges Verhalten zeigt CS, wie kürzlich von Dyne und Ramsay gefunden wurde. Bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sich Schwefelmonoxyd zu einem orangefarbenen Kondensat, das beim Erwärmen seine Farbe ändert und nach



zerfällt. Auf diesem Wege ist auch die Analyse möglich. Im UV zeigt es zwischen 2500–3400 Å ein sehr intensives Absorptionsspektrum, dessen Träger nach A. Vallance Jones das dimere S_2O_2 ist¹⁾. Die Formel des Schwefelmonoxyds wurde erwiesen durch die quantitative Analyse und Synthese sowie unabhängig hiervon durch eine von Kondratjew ausgeführte spektralphotometrische Analyse, bei der in einem Gemisch von strömendem Schwefelmonoxyd und Schwefeldioxyd der Partialdruck an SO_2 ermittelt wurde. Aus dem manometrisch ermittelten Gesamtdruck und der Analyse des Gasgemisches ergab sich nach Abzug des spektralphotometrisch ermittelten Anteils an SO_2 für den Rest die Zusammensetzung S : O = 1 : 1. Aus diesem Versuch ließ sich auch das Molekulargewicht des strömenden Schwefelmonoxyds zu ~ 48 entsprechend dem monomeren errechnen, während eine direkte Bestimmung aus der Gasdichte ca. 70 ergab, was der inzwischen eingetretenen teilweisen Dimerisation entspricht. Mit wäßrigem Alkali reagiert Schwefelmonoxyd unter Bildung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat entsprechend:



Die Menge des gebildeten Thiosulfats entspricht etwa dem Anteil an S_2O_2 , wie er sich aus der Gasdichte ergibt.

Leitet man Schwefelmonoxyd in gekühlte organische Lösungsmittel, wie CCl_4 , Anisol oder dgl., so erhält man intensiv gelbe Lösungen von Polyschwefeloxyden. Diese Polyschwefeloxyde entstehen auch beim langsamen Erwärmen des kondensierten orangefarbenen Schwefelmonoxyds auf Zimmertemperatur. Pumpet man das dabei entstehende Schwefeldioxyd sofort ab, so hinterbleiben plastische Massen etwa der Zusammensetzung $\text{S}_{2.5-3.0}\text{O}$, Substanzen also, die als Ketten von Schwefelatomen zu deuten sind, bei denen etwa an jedem 2. bis 4. Schwefelatom noch ein O-Atom gebunden ist. Eine besondere Stabilität von S_2O , wie sie kürzlich in einer Arbeit von A. Vasudeva Murthy beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden. Es gelang uns, bereits durch längeres Pumpen bei –50° bis –80 °C aus den Kondensaten so viel SO_2 abzupumpen, daß die Restprodukte der Zusammensetzung $\text{S}_{3.0}\text{O}$ entsprachen, während Murthy durch Überleiten von trockenem H_2 bei –30 °C so viel SO_2 entfernte, daß der Rückstand der Formel S_2O entsprach. Unsere Versuche ließen keine Schlüsse darauf zu, daß S_2O den übrigen Polyschwefeloxyden gegenüber eine bevorzugte Stabilität besitzt. Erhitzt man diese Polyschwefeloxyde, die nach M. Goehring auch aus $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ darstellbar sind, rasch im Vakuum auf ca. 100 °C, so geben sie Schwefelmonoxyd, nachweisbar durch das orangefarbene Kondensat in flüssiger Luft sowie das Spektrum im UV, in den Gasraum ab.

P. ROYEN, Frankfurt/M.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von feinverteilten Metallen und Metalloxyden.

1.) Oberflächenuntersuchungen: Zur guten Reproduzierbarkeit von Katalysatoren ist eine genaue Erfassung ihrer physikalisch-chemischen Struktur wichtig. Zu diesem Zwecke wurden Messungen der Oberflächen nach der Methode von Brunnauer,

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 380 [1951].

Emmett und Teller an Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , Fe und Ni (Oxyde aus gefällten Metallhydroxyden) ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei abgeschlossener monomolekularer Bedeckung („B-Punkt“) der Gleichgewichtsdruck („B-Punktdruck“) von Stickstoff (–195,8 °C) und Benzoldampf (+ 16,00 °C) unabhängig von der Oberflächenentwicklung in weiten Grenzen jeweils für das vorliegende Adsorbens einen charakteristischen Wert besitzt. So lagen bei verschiedenen hoch gesinterten (400–1000 °C) $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, NiO - und Cr_2O_3 -Präparaten die B-Punktdrucke für Stickstoff bei 55, 34 bzw. 62 mm Hg, wobei die Oberflächengrößen etwa zwischen 2–35 m^2/g Adsorbens variierten. Dieselben Verhältnisse wurden grundsätzlich bei der Adsorption mit Benzoldampf bei 16 °C vorgefunden. Trägt man die Oberflächenwerte der mit Stickstoff vermessenen Metalloxyde in Abhängigkeit von der Sintertertemperatur auf (Sinterdauer jeweils 6 h), so erhält man im Gebiet der langsamen Rekristallisation unterhalb der Tammannschen Temperatur eine lineare Beziehung zwischen der Oberflächengröße und der Sintertertemperatur. Der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der Abszisse ergibt fast genau die halbe absolute Schmelztemperatur.

Weiterhin zeigten sich typische Unterschiede der Gleichgewichtsdrucke bei gleichem, vom zuvor gemessenen B-Punkt her bestimmtem, unvollständigem Bedeckungsgrad. Bei halber monomolekularer Bedeckung hatte z. B. das oberflächenreichste Fe_3O_4 -Präparat (35 m^2/g) einen um 30 % kleineren Gleichgewichtsdruck als das höher gesinterte Präparat mit 3 m^2/g . Offenbar läßt sich durch exakte Messung der Gleichgewichtsdrucke bei definierter, partieller Bedeckung eine Charakterisierung der von der Vorbehandlung abhängigen Feinstruktur der Oberfläche geben. Dies dürfte neben der Messung differentieller Adsorptionswärmen für die Überprüfung von Katalysatorchargen von Bedeutung sein. Eine weitere Ausnutzung des konstanten B-Punkt-drucks ergibt sich bei der Verfolgung von Oberflächenreaktionen. So gelang es z. B. derart, durch äußerst schwaches Anreduzieren mit Wasserstoff bei 400 °C, die Existenz einer nur wenige Å dicken Haut nachzuweisen, die praktisch nur aus Fe_3O_4 bestand. Das Präparat gab mit Benzoldampf den für Fe_3O_4 charakteristischen Gleichgewichtsdruck von 5,0 mm Hg. Der gefundene Druck unterscheidet sich eindeutig von dem entspr. Wert für Fe_2O_3 (7,2 mm Hg). Bei Vorliegen beider Oxyde in der Oberfläche müßte der höhere B-Punktdruck des Fe_2O_3 auftreten. Dies ließ sich durch geeignet variierte Versuche nachweisen. Die Untersuchung anderer Anlaufreaktionen unter Einbeziehung der Erfassung von Zwischenzuständen bei Reaktionen im festen Zustand wurde begonnen.

2.) Mischkristalle von aktivem Eisen mit Kupfer, Silber, Gold und Blei: Durch Reduktion von verschiedenen Mengen Kupferoxydhydrat enthaltenden Eisen(III)-oxydhydraten bzw. Oxyden bei 500 °C wurden aktive Eisensorten erhalten. Diese wurden z. B. bei 450 °C durch Einstellung des Oxydationsgleichgewichts gemäß



untersucht. Dabei konnten an Hand des Ganges der Gleichgewichtskonstante Veredlungen beobachtet werden, welche von der zum oxydischen Ausgangsmaterial zugesetzten Kupfermenge abhängig waren. Diese Gleichgewichtsverschiebungen sind nach R. Schenck nur möglich, wenn Legierungs- bzw. Mischkristallbildung eintritt. Bei der Versuchstemperatur wurde die Mischkristallbildung weit über die echte Löslichkeit des Kupfers in Eisen (0,15 Gew.-% bei 450°) verfolgt; es waren also übersättigte Lösungen mit steigenden Mengen Kupfer im Eisen entstanden. Vergleichende Intensitäts- und Gitterkonstantenmessungen bestätigten die Übersättigung. Durch Anlassen der Präparate bei 500 °C konnten diese Übersättigungen aufgehoben werden. Dabei zeigte sich, daß Bildung übersättigter Lösungen im festen Zustand nur eintritt, wenn das Wirtsgitter in gestörter (aktiver) Form vorliegt. Das Auswandern des übersättigt gelösten Kupfers konnte durch Gleichgewichtseinstellung nach verschiedenen Anlaßzeiten verfolgt werden. Die Messung der Gleichgewichtskonstanten gestattet außerdem eine sehr genaue Bestimmung der echten Löslichkeit des Kupfers im Eisen. Sie wurde bei 450 °C zu $0,15 \pm 0,02$ Gew.-% Kupfer erhalten. Am System Eisen-Gold

wurden ähnliche Übersättigungserscheinungen beobachtet. Das in aktiver Form vorliegende α -Eisen kann aber auch mit Silber und Blei Mischkristalle bilden. Diese Elemente werden in der Literatur unter den in Eisen unlöslichen Metallen angeführt. Besonders günstige topochemische Verhältnisse für eine solche Mischkristallbildung waren bei der Reduktion des von A. Krause²⁾ dargestellten Silberferrits $[\text{Ag}_3\text{H}(\text{FeO}_3)]$ zu erwarten. Die röntgeno-³⁾ Z. anorgan. allgem. Chem. 197, 301 [1931].

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 22. Januar 1954

G. MILAZZO, Rom: *Spektroskopisches und chemisches Verhalten fünfgliedriger Heterocyklen*.

Es werden zunächst die grundsätzlich möglichen Elektronenkonfigurationen von Furan, N-Methyl-pyrrol, Thiophen und Selenophen im Vergleich mit der des Benzols diskutiert und anschließend experimentell festgestellt, welche Elektronenkonfiguration tatsächlich vorliegt. Dies geschieht durch Vergleich der an den Dämpfen aufgenommenen UV-Spektren (Meßbereich ca. 1550 Å bis 4000 Å) der genannten Heterocyklen mit den Spektren ihrer entsprechenden Tetrahydroprodukte, des monomeren Cyclopentadiens und des Benzols. Dabei stellt sich heraus, daß die Bandensysteme aller Heterocyklen im 2000 Å-Gebiet auf die Anregung eines Elektrons des nichtbindenden, einsamen Elektronenpaares des Heteroatoms zurückzuführen sind. Im Gebiet von 2500 Å zeigen Furan und Pyrrol kein Benzol-ähnliches Bandensystem, wohl aber N-Methyl-pyrrol, Thiophen und Selenophen. Auf Grund dieser Ergebnisse und durch Vergleich mit den Resonanzenergien kann gezeigt werden, daß die „Aromatizität“ dieser Verbindungen, wie sie sich auch in ihren chemischen Eigenschaften ausprägt, folgende Abstufung aufweist:

Furan < Pyrrol < N-Methyl-pyrrol < Thiophen > Selenophen

Der im Vergleich zum Thiophen schwächere aromatische Charakter des Selenophens wird darauf zurückgeführt, daß diese Verbindung keine ebene Struktur mehr ausbilden kann, da das Selen-Atom wegen seines großen Radius aus dem Ring herausragt. Diese aus dem UV-Spektrum nur indirekt abgeleitete Folgerung wird durch die Aufnahme des Ultrarot- und des Raman-Spektrums des Selenophens bestätigt; sie macht für dieses die Zugehörigkeit zur Symmetrie-Gruppe C_2 (nur eine Symmetrie-Ebene durch das Selen-Atom und die Mitte der gegenüberliegenden C—C-Bindung) wahrscheinlicher als zur Symmetrie-Gruppe C_{2v} , der die übrigen untersuchten Verbindungen angehören.

A. J. P. MARTIN, London: *Gas-Flüssigkeits-Verteilungs-chromatographie*.

In einer Übersicht über die verschiedenen Arten der Verteilungs-chromatographie wies Votr. darauf hin, daß ein Trägergas die Rolle der beweglichen Phase übernehmen kann. Man erzielt dabei eine raschere Gleichgewichtseinstellung und damit eine besonders gute Trennwirkung bei verhältnismäßig kurzen Säulen. Votr. beschrieb eine mit seinem Mitarbeiter James entwickelte Apparatur für eine solche Gas-Flüssigkeitschromatographie. Das zu trennende Substanzgemisch tritt zusammen mit Stickstoff als Trägergas dampfförmig in die beheizte, horizontal gelagerte Kolonne ein. Der Austausch vollzieht sich an Kieselgur, das mit einem Lösungsmittel, welches bei der verwandten Temperatur (120°–160 °C) nicht flüchtig sein darf und nicht zu viscos sein soll, getränkt ist. Verwendet wurden hierfür u. a. Benzyl-diphenyl, Lubrol (= Polyäthylenoxyd) und Paraffin. Das „Durchbrechen“ der Dämpfe wurde bei Säuren und basischen Stoffen mittels einer automatischen, photoelektrisch gesteuerten Titration, sonst durch eine Dampfdichtebestimmung unter Anwendung einer besonders empfindlichen, vom Votr. ausgearbeiteten Differentialmethode verfolgt. Bei Temperaturen von etwa 150 °C und einer Kolonnenlänge von 120 cm lassen sich so Bodenzahlen bis zu 2000 erreichen. Getrennt wurden u. a. Fettsäuren, Amine und die verschiedensten Kohlenwasserstoffe. So konnten in einem technischen Benzin mit dieser besonders spezifischen Methode 33 verschiedene Bestandteile, darunter zahlreiche isomere Kohlenwasserstoffe klar nachgewiesen werden. Die Identifizierung der Verbindungen gelang an Hand ihrer charakteristischen Durchtrittszeiten („retention volume“), die in Blindversuchen für jede Substanz eigens bestimmt wurden und sich als unabhängig von der Zusammensetzung des jeweils vorliegenden Gemisches erwiesen. Das „retention volume“ kann auch zum Studium physikalisch-chemischer Probleme, wie der Wechselwirkung der untersuchten Substanzen mit Lösungsmittel und Adsorbens, herangezogen werden. Dabei ergaben sich interessante Substituenteneinflüsse, für die vom Votr. für verschiedene Lösungsmittelsysteme Reihen zusammen-

graphische Untersuchung der Reduktionsprodukte zeigte, daß diese beiden Metalle wechselseitig in ihre Gitter eindringen. Die Gitteraufweitung des α -Eisens durch Silber betrug hier 0,0015 Å und diejenige des Silbers durch Eisen sogar 0,0030 Å.

Nähere Angaben über die Untersuchungen sind in den demnächst erscheinenden Dissertationen der Herren Dipl.-Chem. A. Orth, K. Ruths und H. Reinhardt enthalten.

[VB 517]

gestellt wurden. — Die Gas-Flüssigkeitschromatographie ist im analytischen Maßstab mit einigen Milligramm Substanz, jedoch auch präparativ (z. Zt. mit bis zu 2 g Substanz-Einsatz) möglich. — L. [VB 537]

Außeninstitut der TU Berlin-Charlottenburg und GDCh-Ortsverband Berlin sowie Heidelberger Chemische Gesellschaft

14. Dezember 1953 bzw. 12. Januar 1954

M. SCHMEISSER, München: *Neue Reaktionen auf dem Gebiet der anorganischen Säurehalogenide*.

Bei systematischer Nacharbeitung aller in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden für Nitrylchlorid zeigte sich, daß dieses z. B. auch aus KClCrO_4 und N_2O_5 dargestellt werden kann. Nebenher entstand eine braune, destillierbare Flüssigkeit, die als Chromylnitrat erkannt wurde. Besser ist Chromylnitrat $\text{CrO}_3(\text{NO}_2)_2$ (Fp –70 °C, Kp 28–30 °C im Hochvakuum) aus Chromylchlorid und N_2O_5 , besonders einfach aber aus CrO_3 und N_2O_5 gemäß $\text{CrO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CrO}_3(\text{NO}_2)_2$ darstellbar.

Analog entstanden aus V_2O_5 und N_2O_5 hellgelbes, flüchtiges Vanadylnitrat (Kp im Hochvakuum bei 55–60 °C) sowie aus TiCl_4 bzw. SnCl_4 reines $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ und $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$.

Das zu vergleichenden Versuchen notwendige Nitrylfluorid NO_2F konnte unter Umgehung der Anwendung elementaren Fluors aus N_2O_5 , BF_3 und wasserfreier HF in Nitromethan über das Zwischenprodukt NO_2BF_4 dargestellt werden¹⁾, das seinerseits einfach mit NaF zu NO_2F und NaBF₄ umgesetzt werden konnte.

Die Darstellung des Nitrosylfluorids NOF geschah zweckmäßig durch Umsetzung von NaF mit NOBF₄. Dieses entsteht u. a. in einer bereits von Goubeau²⁾ beschriebenen Reaktion aus NOCl und BF_3 . Im Verlaufe unserer Untersuchungen konnten wir zeigen, daß die Umsetzung zu einem Gleichgewicht führt, das zu etwa 15 % auf der rechten Seite liegt:



Das im Falle der NO_2F -Darstellung erfolgreiche Verfahren, Säurefluoride im Augenblick ihrer Bildung als stabile Komplexe mit BF_3 abzufangen, war auch anwendbar für das Chlorylfluorid ClO_2F : Beim Zusammenkommen von ClO_2 und Fluor in Frigen 11 (CCl_2F_2) bildete sich das Chlorylfluorborat ClO_2BF_4 , das bei 0 °C im Hochvakuum sublimierbar ist. Analog erhielten wir bisher: ClO_2AsF_6 (Subl.-punkt im Hochvakuum ca. 50 °C) und ClO_2PF_6 .

Während Versuche, aus Cl_2O_7 — von dem wir annehmen, daß es auch als Chloryl-perchlorat $\text{ClO}_3\cdot\text{ClO}_4$ zu reagieren vermag — mit HF und BF_3 das ClO_2BF_4 darzustellen, erfolglos waren, zeigte sich, daß Cl_2O_7 mit CrO_3 — neben einem noch näher zu identifizierenden Chloroxyd — Chromylperchlorat $\text{CrO}_3(\text{ClO}_4)_2$ als rote, destillierbare Flüssigkeit ergibt.

Aus den bereits früher auf einfache Weise dargestellten Silicium-halogeno-fluoriden³⁾ wie SiF_2Br_2 gelang es, mit Magnesium in Äther-Lösung bei Zimmertemperatur ein festes, hochpolymeres, gelbes $[\text{SiF}_4]_x$ zu gewinnen.

Eine eingehendere Untersuchung der Reaktion von SiCl_4 mit AgClO_4 ⁴⁾ in Äther-Lösung ließ erkennen, daß bei dieser Art der Versuchsführung durch Beteiligung des Lösungsmittels Äther stets organische Perchlorate mitentstehen. Reines Silicium-tetraperchlorat $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ konnte erhalten werden, wenn Siliciumbromid als Ausgangsmaterial gewählt und mit Acetonitril als Lösungsmittel gearbeitet wurde. Die hervorstechendste Eigenschaft des $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$ ist neben einer ungeheuren Explosivität die Neigung, unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen allmählich Cl_2O_7 abzugeben.

Weitgehend störungsfrei setzt sich AgClO_4 in Äther mit den Chloriden SOCl_2 , AlCl_3 , CH_3COCl und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ zu den entsprechenden Perchloraten um.

Eine ausführliche zusammenfassende Mittellung der vorstehend geschilderten Ergebnisse wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

Sch. [VB 526]

¹⁾ M. Schmeisser u. St. Etischer, Z. Naturforsch. 7b, 583 [1952].

²⁾ J. Goubeau u. G. Jentsch, FIAT-Reviews, Naturforsch. u. Medizin in Deutschland, 23, 218 (Wiesbaden 1949).

³⁾ M. Schmeisser u. H. Jenkner, Z. Naturforsch. 7b, 191 [1952].

⁴⁾ M. Schmeisser, diese Ztschr. 65, 324 [1953].