

wurden ähnliche Übersättigungserscheinungen beobachtet. Das in aktiver Form vorliegende  $\alpha$ -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. Krause<sup>2)</sup> dargestellten Silberferrits  $[\text{Ag}_3\text{H}(\text{FeO}_3)]$  zu erwarten. Die röntgeno-<sup>3)</sup> 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 ausdrückt, 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. Benzylidiphenyl, 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  $\alpha$ -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. Ruhs 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

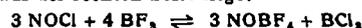
M. SCHMEISSER, München: *Neue Reaktionen auf dem Gebiet der anorganischen Säurehalogenide.*

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

Analog entstanden aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  hellgelbes, flüchtiges Vanadylnitrat (Kp im Hochvakuum bei  $55-60^\circ\text{C}$ ) sowie aus  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{SnCl}_4$  reines  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ .

Das zu vergleichenden Versuchen notwendige Nitrylfluorid  $\text{NO}_2\text{F}$  konnte unter Umgehung der Anwendung elementaren Fluors aus  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BF}_3$  und wasserfreier HF in Nitromethan über das Zwischenprodukt  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  dargestellt werden<sup>1)</sup>, das seinerseits einfach mit NaF zu  $\text{NO}_2\text{F}$  und  $\text{NaBF}_4$  umgesetzt werden konnte.

Die Darstellung des Nitrosylfluorids NOF geschah zweckmäßig durch Umsetzung von NaF mit NOBF<sub>4</sub>. Dieses entsteht u. a. in einer bereits von Goubeau<sup>2)</sup> beschriebenen Reaktion aus NOCl und BF<sub>3</sub>. 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  $\text{NO}_2\text{F}$ -Darstellung erfolgreiche Verfahren, Säurefluoride im Augenblick ihrer Bildung als stabile Komplexe mit BF<sub>3</sub> abzufangen, war auch anwendbar für das Chlorylfluorid  $\text{ClO}_2\text{F}$ : Beim Zusammenkommen von  $\text{ClO}_2$  und Fluor in Frigen 11 ( $\text{CCl}_2\text{F}$ ) bildete sich das Chlorylfluorborat  $\text{ClO}_2\text{BF}_4$ , das bei  $0^\circ\text{C}$  im Hochvakuum sublimierbar ist. Analog erhielten wir bisher:  $\text{ClO}_2\text{AsF}_6$  (Subl.-punkt im Hochvakuum ca.  $50^\circ\text{C}$ ) und  $\text{ClO}_2\text{PF}_6$ .

Während Versuche, aus  $\text{Cl}_2\text{O}_8$  — von dem wir annehmen, daß es auch als Chloryl-perchlorat  $\text{ClO}_3 \cdot \text{ClO}_4$  zu reagieren vermag — mit HF und BF<sub>3</sub> das  $\text{ClO}_2\text{BF}_4$  darzustellen, erfolglos waren, zeigte sich, daß  $\text{Cl}_2\text{O}_8$  mit  $\text{CrO}_3$  — neben einem noch näher zu identifizierenden Chloroxyd — Chromylperchlorat  $\text{CrO}_2(\text{ClO}_4)_2$  als rote, destillierbare Flüssigkeit ergibt.

Aus den bereits früher auf einfache Weise dargestellten Siliciumhalogeno-fluoriden<sup>3)</sup> wie  $\text{SiF}_2\text{Br}_2$  gelang es, mit Magnesium in Äther-Lösung bei Zimmertemperatur ein festes, hochpolymeres, gelbes  $[\text{SiF}_2]_x$  zu gewinnen.

Eine eingehendere Untersuchung der Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{AgClO}_4$ <sup>4)</sup> 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 hervorsteckendste Eigenschaft des  $\text{Si}(\text{ClO}_4)_4$  ist neben einer ungeheuren Explosivität die Neigung, unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen allmählich  $\text{Cl}_2\text{O}_8$  abzugeben.

Weitgehend störungsfrei setzt sich  $\text{AgClO}_4$  in Äther mit den Chloriden  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  zu den entsprechenden Perchloraten um.

Eine ausführliche zusammenfassende Mitteilung der vorstehend geschilderten Ergebnisse wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen. Sch. [VB 526]

<sup>1)</sup> M. Schmeisser u. St. Etischer, Z. Naturforschg. 7b, 583 [1952].

<sup>2)</sup> J. Goubeau u. G. Jentsch, FIAT-Reviews, Naturforschg. u. Medizin in Deutschland, 23, 218 (Wiesbaden 1949).

<sup>3)</sup> M. Schmeisser u. H. Jenkner, Z. Naturforschg. 7b, 191 [1952].

<sup>4)</sup> M. Schmeisser, diese Ztschr. 65, 324 [1953].