

bei Kenntnis des Molekulargewichts gleichfalls ermittelt werden. Quantitative Messungen ergeben die Anzahl der CH_3 -Gruppen einer Säure, ihr Äquivalentgewicht und die Anzahl linear verknüpfter CH_2 -Gruppen⁴⁾.

H. LUTHER, Braunschweig: *Molekelspektroskopische Untersuchungen zum Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffen.*

Auf das Oxydationsverhalten von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Transformatoren- oder Motorenölen geben auch die sich bildenden gasförmigen Produkte wichtige Hinweise. Es wurde eine Apparatur entwickelt, in der die zu untersuchenden Substanzen vor dem Versuch im Vakuum ausgeheizt und für den Versuch mit definierten Gasgemischen begast werden können. Während der Reaktion unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen wird in dem umgepumpten Gase mit einem magnetischen Sauerstoff-Schreiber der O_2 -Gehalt, einem Infrarot-Absorptionschreiber der CO-Gehalt und automatische Dosierung der Sauerstoff-Verbrauch kontinuierlich registriert. Bei diskontinuierlicher Probeentnahme zur Messung der Ultrarot-Spektren im Kompensationsprinzip gegen die Ausgangssubstanz (Perkin-Elmer, Modell 21) wird als Reaktionsgefäß ein Kolben mit elektromagnetischem Rührer verwendet. Ein Frittengefäß erlaubt andererseits die Reaktionssubstanz durch die Küvette des Ultrarot-Spektrometers kontinuierlich umzupumpen, so daß die Veränderung einer charakteristischen Bande für Alterungsprodukte (Hydroperoxyde, Ketone, Säuren usw.) mit der Zeit gemessen werden kann. Vortr. teilte Ergebnisse für Modellsysteme mit.

W. OTTING, Heidelberg: *Ultrarotspektren freier Stickstoff-Radikale.*

Aus Tri-p-tolyl-amin, Di-p-anisyl-amin, Methyldi-p-anisylamin und Tri-p-anisyl-amin wurden durch Umsetzung mit $\text{AgClO}_4 \times \text{Jod}$, mit Antimonpentachlorid oder Brom Aminiumsalze hergestellt und ihre Ultrarotspektren mit denen der Ausgangssubstanzen verglichen. In allen Radikalsalz-Spektren findet man eine sehr starke Bande bei $6,25 \mu$ (Ringschwingung $\omega 7$ oder $\omega 8$) und eine starke bei $8,5 \mu$ (Knickschwingung $\delta 3$). Durch normale Salzbildung (Di-p-anisyl-ammoniumchlorid) wird eine viel geringere Intensitätszunahme dieser Banden bewirkt. Während das starke Perchlorat-Anion das Spektrum des Kations kaum beeinflußt, beobachtet man beim Tribromid und den Chlоро-antimonaten Änderungen im Kationenspektrum vor allem um $6,7 \mu$ ($\omega 5$ u. $\omega 6$), $7,6 \mu$ und $12-14 \mu$ (γ -Schwingung).

Beim Di-p-anisylstikoxyd wird die NO-Bande bei $7,43 \mu$ beobachtet, was gegen eine N=O-Doppelbindung spricht. Der Einfluß des einsamen Elektrons im Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat ist im wesentlichen auf den Pyrrol-Ring beschränkt (starke Intensitätszunahme der Pyrrol-Bande bei $7,11 \mu$), während beim Triphenyl-tetrazolium-Radikal sehr viele Banden des Photo-TTC-Spektrums verschoben werden.

F. OSWALD, Erlangen: *Bestimmung der optischen Konstanten von Festkörpern im Ultravioletten.*

Bei der ultrarotspektroskopischen Untersuchung anorganischer Festkörper (z. B. Gläser, Silicate, Halbleiter) muß zur Angabe des optischen Verhaltens außer der Absorptionskonstanten K der Brechungsindex n bestimmt werden. Bei Stoffen mit sehr hoher Absorption (Silicate) werden nur Reflexionsmessungen bei zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen oder Einfallswinkeln vorgenommen⁵⁾. Für Stoffe geringer Absorption (Halbleiter) ist die Kombination einer Durchlässigkeits- und einer Reflexionsmessung besonders geeignet⁶⁾. Nach dieser Methode gestaltet sich die Berechnung der optischen Konstanten, wofür explicit nach K und n aufgelöste Formeln angegeben werden, dann besonders einfach, wenn zur Reflexionsmessung die Probe rückseitig mattiert wird, wodurch Reflexionen an der Rückseite sowie Mehrfachreflexionen im Innern der Probe verhindert werden.

Zu beiden Verfahren werden die Reflexions-Meßeinrichtungen gezeigt sowie Meßergebnisse an Quarz (erste Methode) und an Halbleitern des Typus Al₂IBV (zweite Methode), wie sie nach dem Vorschlag von H. Welker⁷⁾ hergestellt werden. —Sch. [VB 573]

Chemische Gesellschaft Freiburg

am 7. Juli 1954

L. E. SUTTON, Oxford: *Die Anwendung der Elektronenbeugungsmethode in der anorganischen Chemie.*

Vortr. diskutierte die Leistungsfähigkeit und die Fehlergrenzen des Verfahrens. Die Anwendung der Elektronenbeugung auf anorganische Stoffe wird dadurch begrenzt, daß nur eine begrenzte Anzahl dieser Verbindungen den zur Messung notwendigen

⁴⁾ Erscheint ausführlich an anderer Stelle.

⁵⁾ J. Simon, J. opt. Soc. Amer. 41, 336 [1951].

⁶⁾ Z. Naturforsch. 9a, 181 [1954]. ⁷⁾ Ebenda 7a, 744 [1952].

Dampfdruck von ca. 20–50 mm Hg erreicht. Die Messung liefert primär eine Liste von Atomabständen, ohne daß zunächst bekannt ist, welchen bestimmten Atomepaaren diese im einzelnen zuzuordnen sind. Die Genauigkeit hängt von der Anzahl der streuenden Atome und deren Kernladung ab. Sie beträgt z. Zt. bei modernen Geräten (Sektormethode) ungefähr 0,005 ÅE, bei schlecht streuenden Molekülen mitunter aber nur 0,1 ÅE.

Die Aufgabe der Auswertung ist es, das erhaltene Elektronenbeugungsbild in ein Strukturbild der untersuchten Moleköl umzuformen. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Elektronenstrahlbeugung sind einerseits die Ermittlung von genauen Atomabständen bei Molekülen von bekannter Struktur im Gaszustand, deren Vergleich mit entspr. Werten für den kristallinen Zustand sowie mit theoretischen Voraussagen der Valenztheorie über Bindungslängen und Valenzwinkel. Andererseits kann die Auswertung der Beugungsmessungen auch zu einer vollständigen Bestimmung zunächst unbekannter Molekölstrukturen herangezogen werden, wenn eine in sich widerspruchsfreie Zuordnung der gemessenen Atomabstände zu den entsprechenden Abständen, die aus einem vorgelegten Moleköl-Modell errechnet wurden, gelingt.

Beide Anwendungsmethoden wurden vom Vortr. an Hand einer großen Anzahl von Beispielen im einzelnen besprochen. Er zeigte dabei u. a., wie sich durch Anwendung der Schomaker-Stevenson-Regel der Bindungsgrad ermitteln läßt. Als Beispiele für die Ermittlung unbekannter Strukturen wurden N_4S_4 , $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, Borhydride und das Cyclopentadienyleisen besprochen. —L. [VB 588]

Kolloquium des Physikalisch-chemischen Institutes der T. H. Karlsruhe

am 2. Juli 1954

E. LANGE, Erlangen: *Chemisches und elektrolytisches Polieren.*

Vortr. legte zunächst den grundsätzlichen Unterschied zwischen dem Ätzabbau der Metalle (Abtragung nach kristallographischen Gesetzmäßigkeiten) und der Auflösung unter Polierbedingungen dar. Für das System Kristall/Dampf haben W. Kossel und I. N. Stranski einen Abbau von der Halbkristall-Lage angenommen. Liegt ein System fest-flüssig vor, so hat man mit anderen Abtrennungsarbeiten zu rechnen und darf nicht ohne weiteres einen gleichartigen Abbau des Kristalles erwarten. Bei der Auflösung unter Polierbedingungen (s. u.) bleiben die unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten der Bausteine offenbar unberücksichtigt: es werden stets die vorstehenden (konvexen) Gebiete der Oberfläche zuerst abgetragen.

Unsere Kenntnis vom Zustandekommen des Poliereffektes wurde vom Vortr. umrissen und diskutiert. Das anodische Polieren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Auflösungsstromdichte meist hoch (innerhalb bestimmter Grenzwerte) liegt und gleichzeitig eine stark ansteigende Überspannung beobachtet wird. Der hohe Spannungsverbrauch (bis zu 60 V) läßt sich darauf zurückführen, daß sich vor der Anode infolge Übersättigung des Elektrolyten ein hochviscoser Film oder eine Schicht aus geflockten Reaktionsprodukten bildet. Diese Schicht ist zu Beginn dem Oberflächenrelief angepaßt. Sie unterliegt jedoch einer ständigen Auflösung und Neubildung. Dabei dürfte sie an vorspringenden Teilen der Oberfläche dünner werden, weil dort eine stärkere Umspülung mit Elektrolyt und damit ein rascheres Auflösen möglich ist als innerhalb der Vertiefungen. An Stellen geringerer Dicke kommt es aber wegen der höheren Feldstärke zur bevorzugten Abtragung. Der Poliereffekt wird gestört, wenn das Entstehen und Bestehen des „Polierfilmes“ verhindert wird (Gasentwicklung oder mechanisches Rühren). Er läßt sich durch Bedingungen fördern, die die innere Bewegung in der Schicht hemmen (erhöhte Viscosität oder Ausflockung). Die Annahme einer fest auf der Unterlage haftenden, intermediären Oxydhaut ist nicht unbedingt erforderlich.

Je nach der Größenordnung der ausgeglichenen Rauhigkeiten hat man zwischen Einebnen und Glänzen zu unterscheiden. An einem geglänzten Metall sind submikroskopische Unebenheiten verschwunden, größere Welligkeiten dagegen nicht ausplaniert. Eine gut eingeebnete Oberfläche wiederum braucht nicht notwendig auch hochglänzend zu sein. In der Diskussion vertrat H. Fischer, Karlsruhe, die Ansicht, daß man zumindest beim Glänzen den von Hoar und Movat angenommenen Abbaumechanismus (Angriff durch die Poren eines Oxydfilmes) zur Erklärung heranziehen müsse.

Für das chemische Polieren darf man annehmen, daß sich anodische und kathodische Bereiche der Metalloberfläche in rascher Folge verlagern und nur die anodischen Teilströme den Poliereffekt verursachen. Auch hier wirkt sich Gasentwicklung störend

aus. Einer durch kathodische Teilströme entstehenden Wasserstoff-Entwicklung begegnet man häufig durch Zugabe eines Oxydationsmittels (z. B. Chromsäure) als Depolarisator.

Für die Beurteilung chemisch oder elektrochemisch polierter Metallocberflächen ist eine elektronenmikroskopische Betrachtung sehr zweckmäßig.

—Po. [VB 598]

Liverside Lecture Chemical Society Manchester am 1. April 1954

H. J. EMELEUS, Cambridge: *Organometallic compounds containing Fluorocarbon radicals**.

Der Vortr. gab eine Übersicht über die Ergebnisse des Gebietes, die seit 1949 in den Cambridger Laboratorien erhalten wurden.

Nach der Herstellungsweise von Trifluoriodmethan aus CJ₄ und JF₅ wurde eine verbesserte Methode auf Grund der Reaktion von Silbersalzen fluorierter organischer Säuren mit Jod entwickelt. F₃CJ und seine Homologen bilden mit Quecksilber beim Erhitzen bzw. Bestrahlen Verbindungen des Typs F₃CHgJ, die durch Behandeln mit Amalgam in die Di-quecksilber-Verbindung überführt werden können. Entsprechende Reaktionen treten ein, wenn F₃CJ mit P, As, Sb, S oder Se im Autoklaven bei 200–300 °C erhitzt wird. Phosphor und Antimon geben Verbindungen der Typen (CF₃)₃Me, (CF₃)₂MeJ und CF₃MeJ₂, deren Chemie im einzelnen studiert wurde.

Die neuen Säuren des Phosphors und Arsen CF₃P·O(OH)₂, (CF₃)₂PO(OH), (CF₃)₂PH·O(OH) sowie (CF₃)₂AsO(OH) sind sehr starke Säuren. Vom Antimon wurden Derivate der Säure H₂Sb(CF₃)_x(OH)₂ erhalten. Mit Schwefel gibt Trifluoriodmethan (CF₃)₂S_x, wobei x = 2, 3 oder 4 sein kann. Das Disulfid setzt sich im UV-Licht mit Hg zum (CF₃S)₂Hg um, welches mit HCl das Thiol CF₃SH gibt. Vortr. beschrieb ferner die Säuren CF₃·SO₂H und CF₃·SO₃H. Mit Selen bildet CF₃S Mono- und Diselenide, deren Chemie derjenigen der Sulfide ähnlich ist. Abschließend wurden den Grignard-Reagenzien entsprechende Fluorkohlenwasserstoffe behandelt und die elektrolytische Fluorierung nach Simons.

[VB 568]

GDCh-Ortsverband Essen

am 10. Mai 1954

F. FEHÉR, Köln: *Neuere Untersuchungen zur Chemie des Schwefels.*

Die schon lange bekannte Viscositätsanomalie des Schwefels wird auf Grund von neuen experimentellen Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der spez. Wärme von Schwefelschmelzen im Intervall von 120–400 °C diskutiert. Beide Größen zeigen im Gebiet des Viscositätsanstiegs ebenfalls scharf ausgeprägte Maxima. Die Erscheinungen werden in Anlehnung an neuere angelsächsische Arbeiten durch Annahme der Aufspaltung von S_n-Ringen und Bildung langkettiger Schwefel-Moleküle (maximale Kettenlänge nach Gee etwa 10⁶) gedeutet.

Im Rahmen der Arbeiten über langkettige Schwefel-Verbindungen wurde über die Darstellung und Eigenschaften der Sulfane H₂S_n sowie der Halogensulfane X_nS_n (X = Halogen) ausführlich berichtet. Neben den schon veröffentlichten Darstellungsmethoden für die letztere Verbindungsklasse ist ein besonders einfacher Weg zur Gewinnung speziell der Chlorsulfane durch Erhitzen einer Lösung von Schwefel in Dichchwefeldichlorid und anschließendes Abschrecken gefunden worden. Die Anwendung spezieller Destillationsmethoden und die laufende ramanspektroskopische Kontrolle der präparativen Arbeiten gestattet auch hier eine Isolierung von einzelnen Gliedern der homologen Reihe, z. B. Cl₂S₃ und Cl₂S₄.

—F. [VB 595]

GDCh-Ortsverband Kiel

am 16. Juli 1954

H. BODE, Hamburg: *Über Eigenschaften und Kristallstrukturen von Fluorophosphaten.*

Bei den Alkalialzen der Oxosäuren unterscheiden sich die der schweren Alkalimetalle Cs, Rb und K von denen des Na und Li. Die letzteren haben im allgemeinen andere Kristallstrukturen, bilden Hydrate oder sind hygrokopisch. Dieses Verhalten wird durch die kleineren Ionenradien bedingt. Eine gleiche Abhängigkeit von der Größe der Kationen tritt auch in der Reihe der Fluorophosphate MePF₆ auf. Die Kristallstrukturen des Cs- und KPf₆, sowie des wasserfreien NaPF₆ sind schon länger bekannt¹⁾.

Das Na-Salz kristallisiert aus Wasser als Monohydrat, NaPF₆·H₂O; es ist rhombisch (pseudohexagonal): a = 8,00 Å, b = 10,60 Å,

* Über die neuere Chemie des Fluors, speziell organometall- und organometalloid-Verbindungen des Fluors erscheint in dieser Ztschr. in Kürze ein ausführlicher Aufsatz von R. N. Haszeldine.

¹⁾ H. Bode u. H. Clausen, Z. anorg. Chem. 265, 229 [1951]; H. Bode u. G. Teufer, ebenda 268, 129 [1952].

c = 6,11 Å, enthält 4 Moleküle in der Zelle; die Dichte ist pyknometrisch 2,39, röntgenographisch 2,37. Die Auslösungen führen auf die Raumgruppe, Nr. 74, Imma (D_{2h}²). Die Struktur enthält PF₆-Baugruppen (4P in der Lage (a) 000); in den Hohlräumen liegen 4 Na (in der Lage (c) 1/4, 1/4, 1/4) und 4 H₂O (die O-Atome in (c) O 1/4 z mit z = 0,53). Das Na-Ion besitzt in dieser Struktur ebenfalls die Koordinationszahl 6 (2 O und 4 F). Die H-Atome scheinen Wasserstoff-Brücken zwischen je 2 F-Atomen zu bilden.

Das Li-Salz konnte bisher noch nicht rein dargestellt werden.

Das kleinste Kation ist in der Säure HPF₆·6H₂O enthalten. Sie kann nach Lange aus wasserfreier H₃PO₄ und HF erhalten werden. Die Analyse²⁾ und der Schmelzpunkt (Fp 31,5 °C) konnten bestätigt werden. Die Kristalle sind optisch isotrop. Trotz der großen Zersetzungswärme infolge Hydrolyse konnten Drehkrystallaufnahmen und Aufnahmen mit einem Zählrohrgoniometer gemacht werden. Die Gitterkonstante ist a = 7,69 Å, 2 Moleküle in der Zelle. Die Raumgruppe ist, Nr. 229, Im3m (0_h³). In der Struktur bilden die Wassermoleküle eine Hohlräumstruktur (12 O in der Lage (d) 1/4, O 1/2) aus, die als aus Kubooktaedern aufgebaut beschrieben werden kann und aus Vier- und Sechsecken besteht; jedes O ist bisphenoidisch von vier weiteren im Abstand von 2,76 Å umgeben. In den Hohlräumen um 000 und 1/2, 1/2, 1/2 liegen PF₆-Oktaeder mit dem P in den angegebenen Lagen. Die Hohlräume besitzen eine solche Größe, daß die PF₆-Baugruppe frei rotieren könnte, doch führen sie nur eine behinderte Schwingung aus, so daß die 12 F über die 96zählige Lage (e) xyz statistisch verteilt sind. Der Abstand PF nimmt vom K-Salz (1,58 Å) bis zur Säure (1,70 Å) erheblich zu, was als Lockerung der Bindung gedeutet werden kann und womit die Abnahme der Stabilität ihre Erklärung findet.

Diese Hohlräumstruktur unterscheidet sich von der der Gashydrate mit der allgemeinen Formel X·5^{3/4} H₂O, bei der das Wassergerüst aus Fünf- und Sechsecken besteht^{3).}

Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. Teufer ausgeführt.

—B. [VB 601]

GDCh-Ortsverband Marburg-Lahn

am 16. Juli 1954

F.R. HEIN und S. HERZOG, Jena: *Beiträge zur Valenzchemie des Chroms.*

Angesichts der geringen Energiedifferenzen zwischen den Valenzelektronen der verschiedenen Quantengruppen bei den Zuwachselementen sind grundsätzlich wohl alle Wertigkeitsstufen zwischen Null und maximaler Wertigkeit möglich. Tatsächlich existieren aber gewisse Bevorzugungen (beim Cr z. B. II, III und VI). Zum Nachweis weiterer Zwischenstufen ist speziell das Studium von Metallorganano-Derivaten bzw. Komplexverbindungen geeignet. So wurde CrIV erstmalig im (C₆H₅)₄Cr, CrV im Me₂[CrOCl₄] und (C₆H₅)₄CrJ nachgewiesen. Disproportionierungsvorgänge bei der Bildung der Organochrom-Verbindungen aus CrX₃ bzw. CrX₂ ließen auf das Auftreten von CrI-Derivaten schließen. Die Bemühungen um die Isolierung definierter CrI-Verbindungen führten erst beim Studium des Blaueffektes (G. Bähr), den die Tris- α,α' -dipyridylchrom(II)-salze, [(Dipy)₃Cr]²⁺, beim Lösen in basischen Medien zeigten, zum Erfolg. Diese Erscheinung wurde als Folge einer Disproportionierungsreaktion

basis.



erkannt. Der intensiv tintenblaue CrI-Komplex konnte dann auch durch Reduktion des Cr^{III}-Komplexes erhalten werden. Der sehr luftröhrliche CrI-Komplex setzt sich mit dem entspr. Cr^{III}-Komplexsalz glatt zum Cr^{II}-Komplex um, was die Umkehrung der Disproportionierung bedeutet. Magnetische Messungen ($\mu \sim 2$ B. M. statt 1,8) ergaben das Vorliegen eines Durchdringungskomplexes. Der jodometrisch gemessene Reduktionswert entsprach der Theorie.

Die intensive blaue Farbe ermöglichte auch den endgültigen Nachweis des Auftretens von CrI-Verbindungen bei der Einwirkung von RMgX auf Chromhalogenide (Zusatz von α,α' -Dipyridyl) und ebenso bei der photochemischen Zersetzung von Tetraphenylchromsalzen (C₆H₅)₄CrX. Der Ersatz des α,α' -Dipyridyls durch das o-Phenanthrolin (Phen) führte zum ganz analog gebauten [CrI(Phen)₃]X, das sich lediglich in der Farbe (tiefgrün) vom Dipyridyl-Komplex unterscheidet, sonst aber ein völlig gleichartiges Verhalten zeigt.

Bei der analogen reduktiven Behandlung des [(Dipy)₃V]₂ (Dehnert) mit Mg wurde von Dr. Herzog erstmalig ein Komplex des nullwertigen Vanadiums [V⁰(Dipy)₃] gewonnen, der im Äußeren und Verhalten sehr an das [CrI(Dipy)₃]X erinnert.

—H. [VB 597]

²⁾ Briefliche Mitteilung von Lange (bisher unveröffentlicht): 57,2–51,6 % PF₆ ber. für HPF₆·6H₂O 57,5 %.

³⁾ M. Stackelberg u. H. R. Müller, Z. Elektrochem. 58, 25 [1954].