

siliciumperchlorate darstellbar waren und ob in diesen Verbindungen Perchlorate eines substituierten Silenium-Kations oder Silylester der Überchlorsäure vorliegen.

C. Eaborn²⁾) hatte Trialkylsilane mit Silberperchlorat umgesetzt und aus den mit Wasser zerlegten Reaktionsprodukten auf intermediäre Bildung von Siliciumperchloraten geschlossen, ohne sie zu isolieren:



M. Schmeisser³⁾) erhielt aus SiCl₄ und AgClO₄ in Acetonitril die extrem explosive Verbindung Si(ClO₄)₂·2CH₃CN.

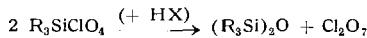
Läßt man zu einer benzolischen Lösung von Trialkyl- oder Triaryl-siliciumchloriden im trockenen N₂-Strom eine benzolische Lösung von AgClO₄ unter Röhren zutropfen, so fällt quantitativ AgCl aus. Die filtrierte, klare, leicht gelbliche Flüssigkeit färbt sich beim Abdampfen des Lösungsmittels dunkelbraun bis schwarz, auch wenn man sie vorher über Tierkohle klärt. Durch wiederholte Vakuumdestillation in Anteilen von 1–2 ml können die Trialkyl-siliciumperchlorate als farblose Flüssigkeiten gewonnen werden: Dargestellt wurden:

R	Kp 35–38 °C	(Torr) 14	n _D	(Temp.) 25 °C
CH ₃	45–46 °C	1	1,4256	
C ₂ H ₅	75–76 °C	1	1,4350	
n-C ₃ H ₇				

Die Verbindungen rauhen an der Luft, greifen Gummi und Kork an, zersetzen sich detonationsartig unter Ausstoßen schwarzer Rauchwolken in der Flamme oder bei plötzlichem Erhitzen (Abschmelzen von Ampullen), scheinen aber nicht so unberechenbar gefährlich wie die Alkylperchlorate zu sein.

Die Triaryl-siliciumperchlorate bleiben beim Abdampfen des Lösungsmittels als kristalline, mißfarbene, in Benzol nicht wieder lösliche Verbindungen zurück. Triphenyl-siliciumperchlorat, (C₆H₅)₃SiOCIO₄ zersetzt sich explosionsartig bei 180 °C, Tri-p-tolylsiliciumperchlorat [p-(CH₃C₆H₄)₃SiOCIO₄, bei 200 °C].

Die Frage nach der Struktur, Siliciumperchlorat oder Überchlorsäuresilylester, müßte durch Umsetzung mit protonenaktiven Lösungsmitteln zu beantworten sein, da R₃Si[⊕]ClO₄[⊖] mit H[⊕]X[⊖] in R₃SiX und HClO₄, R₃SiO—ClO₃ mit HX jedoch in R₃SiOH (→ H₂O + R₃SiOSiR₃) + XClO₃ übergehen sollte. Bei den Reaktionen der noch in Benzol gelösten wie auch der reinen Verbindungen mit HOH, HOCH₃ oder HNH₂ erhielten wir jeweils die Disiloxane R₃SiOSiR₃, nie jedoch Verbindungen wie R₃SiOCH₃ oder R₃SiNH₂. Wie von vornherein erwartet, liegen danach die Verbindungen R₃SiClO₄ mit hoher Wahrscheinlichkeit als Überchlorsäure-trialkylsilylester, R₃SiOCIO₃, vor. Endgültige Bestätigung erhoffen wir durch Auswertung der IR-Spektren, da der Reaktionsverlauf auch gemäß:



gedeutet werden kann. So bildete sich (R₃Si)₂O ebenfalls bei der Behandlung des R₃SiClO₄ mit Äther; andererseits ergaben sich in den Solvolyseprodukten keine Anzeichen für XClO₃ (= NH₂ClO₃ oder CH₃OClO₃).

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 525]

¹⁾ U. Wannagat u. F. Brandmair, Z. anorg. allg. Chem. 280, 223 [1955]. — ²⁾ C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1955, 2517. — ³⁾ M. Schmeisser, diese Ztschr. 67, 493 [1955].

Literatur

Physical Methods in Chemical Analysis, Band 3, herausgeg. v. W. G. Berl. Academic Press Inc., New York 1956. 1. Aufl., XII, 652 S. geb. \$ 15.—.

Der dritte Band dieses Sammelwerkes bringt wiederum aus der Feder von Fachspezialisten Einzelabhandlungen über analytische Methoden.

Die Röntgenstrahlanalyse, von der im ersten Bande die Absorption und Beugung behandelt wurden, wird in diesem Bande durch die Fluoreszenz-Analyse ergänzt. G. L. Clark gibt eine Übersicht über die Entwicklung und die Ergebnisse der Methode, die sich mit der Emissionsspektralanalyse zur Untersuchung anorganischer Proben wie Legierungen, Mineralien, Aschen u. dgl. bestens ergänzt. Als Erweiterung des Kapitels über Emissionspektrographie erscheint ein Abschnitt über Flammenphoto-

Reaktionen des Schwefeldichlorids mit Pyridin und verwandten Verbindungen

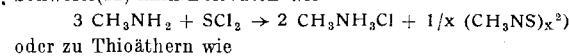
Von Priv.-Doz. Dr. U. WANNAGAT
und Dipl.-Chem. G. SCHINDLER

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

SiCl₄ reagiert erstaunlich heftig mit Pyridin (= Py) unter Bildung eines feinkristallinen Körpers SiCl₄Py₂, der thermisch recht stabil ist und als wahrscheinlichste Struktur die Ausbildung eines Elektronendodezets um das Si-Atom unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Py-Stickstoffatoms in die d-Niveaus des Si besitzt¹⁾. Es interessierte, ob sich die Chloride der in der gleichen Periode weiter rechts stehenden Elemente ähnlich wie SiCl₄ dem Pyridin und seinen Homologen gegenüber verhalten würden.

PCl₃ reagiert – ebenso wie S₂Cl₂ – unter normalen Bedingungen nicht mit Pyridin. Dagegen setzt sich SCl₂ unter merklicher Wärmetönung mit Pyridin um. Das aus einer Lösung des SCl₂ in CCl₄ beim Zutropfen von Pyridin mit einer Ausbeute von 70–80% ausfallende weiße, röntgenkristalline Produkt besitzt die Zusammensetzung SCl₂Py₂. Es zerstetzt sich am Licht allmählich unter Braunkärfbung, thermisch langsam bereits oberhalb Raumtemperatur und schmilzt, rasch erhitzt, bei 97–98 °C. Die analog mit α-Picolin gebildete Substanz der (angennäherten) Zusammensetzung SCl₂(CH₃C₆H₄N) ist sehr unbeständig. Mit Chinolin reagiert SCl₂ zu einem gelben, röntgenkristallinen Körper SCl₂(C₉H₇N) vom Fp 71–73 °C (Zers.). Acridin ergibt mit SCl₂ kein einheitliches Reaktionsprodukt; hier liegen offensichtlich Gemische von SCl₂(C₁₃H₉N) und C₁₂H₉N Cl₂ vor. Ebenso ist das aus 2,2'-Dipyridyl und SCl₂ zu erhaltende Produkt als Gemisch von SCl₂(C₁₀H₈N₂) und einem kernchlorierten Derivat des N-Heterocyclen anzusehen. Die genannten SCl₂-Additionsverbindungen rauchen an der Luft und zersetzen sich stürmisch mit Wasser unter Rückbildung der organischen Komponente und Schwefel-Abscheidung. Kalorimetrische Titrationen zeigten, daß Addukte in anderen Stöchiometrischen Verhältnissen als 1:1 bzw. 1:2 nicht auftreten.

Die Vielseitigkeit der Einwirkung des SCl₂ auf Ammoniak-Derivate mit organischen Substituenten wie SCl₂- oder Cl₂-Addition, Chlorierung, Kondensationen unter HCl-Abspaltung zu Schwefel(II)-iminen-Derivaten wie



2 (CH₃)₂NC₆H₅ + SCl₂ → 2 HCl + (CH₃)₂NC₆H₄SC₆H₄N(CH₃)₂³⁾ zeigt sich auch bei der Einwirkung von SCl₂ auf Acetonitril als Lösungsmittel. Es fällt bei zweitägigem Stehen in mäßiger Ausbeute eine gelbgrüne, kristalline Verbindung vom Fp 132–133 °C mit der Zusammensetzung C₂H₂NS₂Cl₃. Sie bildet sich auch aus Chlor-acetonitril und S₂Cl₂ und ist vermutlich im labilen Fünfringsystem eines 2,3,4-Trichlor-2,3-dithiazols aufgebaut.

Es gelang nicht, SCl₄ in Tetrahydrofuran-Lösung oder in ätherischer Suspension bei –60 °C mit Pyridin unzersetzt zur Reaktion zu bringen. In den sehr zerstörenden, zur Cl₂-Abspaltung neigenden Produkten lag neben SCl₄-Py-Addukt auch das SCl₄Py₂ vor. Ebenso konnte SCl₂Py₂ durch Einwirkung von Cl₂ nur teilweise zu einem SCl₄-Py-Addukt umgewandelt werden. Setzt man äquimolare Mengen von SCl₂ und SCl₄ in Tetrahydrofuran mit NH₃ um, so erhält man mit über 50% Ausbeute (SN)₄, das bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol schmelzpunktsrein ist und auf Schlag detoniert.

Eingegangen am 23. Oktober 1957 [Z 526]

¹⁾ U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 277, 73 [1954]. —

²⁾ B. D. Stone u. M. L. Nielsen, J. Amer. chem. Soc. 79, 1264 [1957].

³⁾ E. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2056 [1888].

metrie von K. W. Gardiner, der gut in die Methode einführt, die handelsüblichen (USA) Geräte vergleicht und eine Zusammenstellung der Möglichkeiten und der Grenzen der Flammenphotometrie bringt. Das Kapitel über Absorptionsspektroskopie des ersten Bandes erweitert ein Abschnitt über Mikrowellenspektroskopie. B. P. Dailey gibt eine theoretische Einführung und eine kurze Schilderung gebräuchlicher Mikrowellenspektrographen; eine Diskussion der Möglichkeiten dieser Methode im Vergleich zu den bereits eingeführten physikalisch-analytischen Methoden vermisst man besonders deswegen, weil die angeführten Beispiele analytisch kaum Vorteile gegenüber der IR- oder Massenspektroskopie aufweisen. Es folgen drei Artikel über elektroanalytische Methoden der Spuren-Analyse von W. D. Cooke, über Elektrochromatographie (Elektrophorese) von T. Wieland und K. Dose sowie über

Hochfrequenzmethoden der chemischen Analyse von *W. J. Blaedel* und *D. L. Petitjean*. Die Arbeitsweise der Spurenbestimmung ist ausführlich geschildert, Vergleiche mit anderen Methoden werden angeführt. Die Bestimmung der Bausteine von Proteinen, Peptiden, Nucleotiden, natürlichen Zuckern, aber auch von Gemischen organischer Säuren und Basen, Polyalkoholen und verschiedenartigen Kondensationsprodukten wäre ohne die Elektrochromatographie als analytische Trennmethode wohl kaum möglich gewesen. *Th. Wieland* und *K. Dose* geben eine ausgezeichnete Übersicht und Einführung in diese Elektrochromatographie, die sie mit vielen ausgewählten Beispielen illustrieren. Das Kapitel über die Hochfrequenz-Methoden in der chemischen Analyse führt in dieses Arbeitsgebiet gut ein und schildert einige Beispiele die Möglichkeiten und Grenzen der Methode, die besonders bei Titrationen gegenüber der Konduktometrie und Polarographie eindeutige Vorteile aufweist. Über die Gas-Chromatographie (Gasphasenchromatographie) berichtet *C. S. G. Phillips*. Sie hat als analytische Trennmethode in den letzten Jahren sehr große Bedeutung erlangt und scheint sogar manche gut eingeführte physikalisch-analytische Methode wie z. B. die Massenspektrographie wegen ihres geringen apparativen Aufwandes erheblich zurückzudrängen. Leider dürfte der Abschlußtermin dieses Kapitels wohl Ende 1955 liegen, so daß viele neuere wertvolle Erkenntnisse zur qualitativen und besonders zur quantitativen Verwendung der Methode fehlen. Das Kapitel ist daher nur als einführende Übersicht zu betrachten. Über die analytische Destillation bringen *W. J. Podbielnik* und *S. T. Preston* eine sehr gute Übersicht. Es werden die theoretischen Grundlagen der Destillation, der Aufbau von Destillationskolonnen für tiefe und hohe Temperaturen sowie Betrachtungen über ihre Wirksamkeit ausführlich mitgeteilt. Die Theorie und die Prinzipien der Probenahme für chemische Analysen behandelt *A. A. Benedetti-Pichler*. Nehen Betrachtungen über statistische Fehler und die Standardabweichung bei der Probenahme werden die Bestimmung der Teilchengröße, Bildung eines Durchschnitts, das Mischen und die Entnahme repräsentativer Proben vortrefflich geschildert. Die im ersten Bande behandelte Elektronenmikroskopie wird durch einen Artikel von *E. W. Müller* über Feldelektronenmikroskopie bestens erweitert. Als neuartige analytische Methoden werden die analytischen Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz von *H. S. Gutowsky*, und die Aktivierungsanalyse mit Neutronen (Neutronenspektroskopie) von *T. I. Taylor* und *W. W. Havens, jr.*, gebracht. Das Kapitel über die kernmagnetische Resonanz führt sehr gut in diese neue Arbeitsmethode ein. Beispiele werden ausführlich besprochen; ein Vergleich mit den molekülspektroskopischen Methoden zeigt, daß diese neue Methode ihre Bedeutung beispielweise neben der IR-Spektrographie hat und sie ergänzen kann, ihr aber die Breite der Anwendung, die die Molekülspektroskopie in der qualitativen und quantitativen, wie in der Strukturanalyse hat, fehlt. Der Artikel über die Aktivierungsanalyse mit Neutronen ist wohl eine sehr gut umfassende Einführung in dieses Arbeitsgebiet, dessen beschränkte Anwendung es aber kaum rechtfertigen dürfte, 28% des gesamten Bandes zu füllen. Analysenmethoden, die für einen optimalen Einsatz einen Kernreaktor oder einen Elementarteilchen-Beschleuniger benötigen, sollten in dieser Ausführlichkeit besser in der kernphysikalischen Spezialliteratur gebracht werden.

Der Band schließt sich würdig den beiden bisher erschienenen Bänden an. Er sollte in keinem analytischen Laboratorium als Einführung und Übersicht über physikalische Methoden der Analyse fehlen.

H. Kienitz [NB 352]

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, von *H. Sirk*. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Verlag Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1956. 7. Aufl., XV, 315 S., 132 Abb., geb. DM 12.—.

Das *Sirk'sche* Buch hat bereits in seinen früheren Auflagen¹⁾ so große Verbreitung gefunden, daß es genügen mag, auf die Ergänzung hinzuweisen, die diese Neuauflage bringt: Ein 12 Seiten umfassender Abschnitt über Fourier-Reihen, der dem Anhang des Buches beigelegt ist. Dieser Abschnitt enthält eine Diskussion über die Bestimmung der Fourier-Koeffizienten und die zwei speziellen Beispiele der Darstellung einer abschnittsweise konstanten Funktion (mit einem Sprungpunkt im Periodenintervall) und der sogenannten Sägezahnkurve. Die Annäherung der gewünschten Funktionen durch Superposition der ersten Partialwellen der Fourierdarstellung wird durch zahlreiche Einzelabbildungen erläutert. Auf das schon aus einigen dieser Abbildungen fast anschaulich greifbare *Gibbssche* Phänomen wird dem Charakter des Buches entsprechend nicht hingewiesen. Eine nähere Diskussion eines physikalischen oder chemischen Anwendungsbeispiels der Fourier-Darstellung ist in dem Abschnitt nicht enthalten.

Klaus Schäfer [NB 355]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 60, 138 [1948].

Atombau und chemische Bindung, von *F. Seel*. Eine Einführung in die moderne Theorie der chemischen Bindung auf anschaulicher Grundlage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1956. 1. Aufl., VII, 47 S., 23 Abb., 3 Tab., geh. DM 6.—.

Aus Vorlesungen, die erstmalig in der Zeitschrift *Chemie für Labor und Betrieb* veröffentlicht wurden, entstand das vorliegende kleine Büchlein. Es ist heute für den Studenten schon in den ersten Semestern wichtig, sich mit der modernen Theorie des Atombaus und der chemischen Bindung zu befassen, da sie gestattet, das große Tatsachenmaterial unter einem einheitlichen Gesichtspunkt dem Verständnis näher zu bringen. Das Büchlein ist hierzu bestens geeignet. Ohne mathematischen Aufwand werden alle Begriffe, die die Struktur der Atomhülle betreffen, erklärt. Die Atombindung der Valenzzustände, die polare Atombindung, Valenzbastardisierung, Mehrfachbindungen und nicht lokalisierte Bindungen werden an einfachen Beispielen erläutert. Auch der Begriff der Mesomerie, metallischen Bindung und intermetallischen Verbindung und die metallische Leitfähigkeit werden gut verständlich auseinandergesetzt.

Das Buch kann jedem Studierenden der Chemie aufs wärmste empfohlen werden. Der Autor, der durch seine verschiedenen Arbeiten über die chemische Bindung bestens bekannt ist, hat es verstanden, Gebiete, die in ihrer mathematischen Formulierung dem Chemiestudierenden schwer zugänglich sind, ihrem wesentlichen Inhalt nach in anschaulicher und klarer Weise darzustellen und dabei eine unexakte Darstellung vermieden.

G. Scheibe [NB 356]

Symmetrie, von *K. Lothar Wolff* und *Robert Wolff*. Böhlau-Verlag, Münster/Köln 1956. 1. Aufl. Textband: VIII, 139 S., 12 Faltkörper; Tafelband: VIII S., 192 Taf. u. Tab., geb. DM 60.—.

„Versuch einer Anleitung zu gestalthaftem Sehen und sinnvollem Gestalten“ nennt sich das Werk im Untertitel. Es setzt sich zum Ziel, „für die Morphologie eine entsprechende exakte Grundlage zu gewinnen, wie sie die mit dem funktionellen Geschehen in der Natur verbundenen Erscheinungen seit langem in der Infinitesimalrechnung gefunden haben“. Zu diesem Zwecke geben die Autoren eine zusammenfassende Darstellung der schon in früheren Arbeiten von *K. L. Wolff* und Mitarb. entworfenen Ansätze einer Verallgemeinerung des Symmetriebegriffs, die man etwa dadurch charakterisieren könnte, daß in der Definition der Symmetrie als „Wiederholung von Gleichartigem“ der Begriff des „Gleichartigen“ immer weiter gefaßt wird.

So wird eine Systematik von Erscheinungsformen der Symmetrie entwickelt, die schon vom aesthetischen Standpunkt aus reizvoll wirkt. Allerdings ist sie durch ein umfangreiches Wörterbuch von – meist aus dem Griechischen gebildeten – neuen Begriffen belastet; doch erleichtern geschickt gewählte Beispiele und Abbildungen aus Natur und Kunst das Verständnis. Die mathematische Gruppentheorie wird als Grundlage der Symmetrietheorie zu Recht erwähnt; ihre Verwendung beschränkt sich indessen auf eher triviale Ergebnisse – wohl, um dem Leser möglichst wenig Mathematik zuzumuten.

Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß zweckmäßige Bezeichnungen aus Gruppentheorie und Kristallographie zugunsten neuer und oft umständlicher Symbole und Begriffe aufgegeben werden (z. B. wird S. 68 der Begriff der Isomorphie durch „Isoergie“ ersetzt), lassen das Werk in dieser Form kaum als unmittelbar geeignete Arbeitsgrundlage für die exakten Naturwissenschaften erscheinen. Sein Wert als anregende Lektüre jedoch wird dadurch keineswegs herabgemindert, und sowohl beschreibende Naturwissenschaftler wie vor allem Künstler und Vertreter des Kunstgewerbes werden es mit Gewinn lesen.

Die Ausstattung ist ausgezeichnet; zu bedauern ist höchstens, daß die zu stark verkleinerte Wiedergabe einiger architektonischer Abbildungen wertvolle Einzelheiten unterdrückt.

A. Niggli [NB 363]

Handbuch der Analytischen Chemie, von *W. Fresenius* u. *G. Jander*. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. Teil III: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band V a α: Elemente der fünften Hauptgruppe: Stickstoff. Bearb. von *W. Leithe*. XXIV, 244 S., 50 Abb., geb. DM 58.—.

Als erfreuliche Bereicherung des stetig anwachsenden Handbuches liegt nunmehr der Band über die quantitative Analyse des Stickstoffs vor. Verfasser ist *W. Leithe* von den österreichischen Stickstoffwerken in Linz. Die Vielseitigkeit des Themas zeigt die Auflistung der Kapitel: Stickstoff in Gasen, in Metallen, in organischen Verbindungen, Natriumamid, Hydrazin, Azide, Stickoxyde, Hydroxylamin, Hyponitrite, Nitrite, Nitrate. Die Ammoniumsalze fehlen hier, weil sie bereits im Band I a mit den Alkalimetallen behandelt worden sind. Die besprochenen Metho-