

## Zustandsdiagramm des Palladium-Hydrids und -Deuterids bei tieferen Temperaturen.

E. Wicke, Münster/Westf.

Unterhalb etwa 100 °C nimmt kompaktes Palladium praktisch keinen Wasserstoff aus der Gasphase auf und gibt Palladiumhydrid keinen Wasserstoff ab. Da die H-Atome im Gitter des Pd wie auch des Hydrids verhältnismäßig leicht beweglich sind, beruht die Hemmung auf Vorgängen an der Oberfläche beim Durchtritt des Wasserstoffs durch die Phasengrenze. Bei normalen Temperaturen nimmt kompaktes Pd Wasserstoff aus Elektrolytlösungen auf (insbesondere im Zusammenhang mit kathodischer H<sub>2</sub>-Abscheidung); aus der Gasphase nur bei Behandlung mit H-Atomen. Lediglich Pd-Mohr vermag bei Raumtemperatur Wasserstoff unmittelbar aus der Gasphase aufzunehmen. Diese Prozesse verlaufen jedoch verhältnismäßig langsam, die Durchtrittshemmungen sind zwar herabgesetzt, aber noch geschwindigkeitsbestimmend.

Neuerdings wurde festgestellt[1], daß eine Reihe fester Stoffe, die Wasserstoff atomar adsorbieren, die Wasserstoffaufnahme

[1] A. Küssner u. E. Wicke, Z. physikal. Chemie N.F. 24, 152 [1960]; (Dissertation A. Küssner, Hamburg 1959).

des Pd (und die Wasserstoffabgabe des Hydrids) ausgezeichnet katalysieren. Wasserstoff-Übertragungskatalysatoren dieser Art sind z. B. Uranhydrid, Titan-, Thorium-, Cerhydrid u. a. Bringt man ein solches Hydrid in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre mit kompaktem Pd in Berührung, so nimmt das Metall Wasserstoff aus der Gasphase ungewöhnlich schnell auf, noch bei 100 °C mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Durchtrittshemmung ist in diesem Falle soweit aufgehoben, daß nunmehr die Diffusion der H-Atome von den Berührungsstellen ins Innere des Pd-(bzw. Hydrid-)Gitters geschwindigkeitsbestimmend wird.

Mit UH<sub>3</sub> als Übertragungskatalysator wurde das für kompaktes Pd bisher vorliegende Zustandsdiagramm des Systems Pd/H<sub>2</sub> zu tieferen Temperaturen hin vervollständigt [2] (· 50 bis -78 °C; H/Pd ~ 0,2 bis 0,8). Messungen gleicher Art wurden für Pd/D<sub>2</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse gestatten eine Deutung der zwischen den Aufbau- und Abbauisothermen auftretenden Hysterese. Die thermodynamische Auswertung (Enthalpie- und Entropiewerte, Konzentrationsabhängigkeit) läßt Rückschlüsse auf den Bindungszustand des Wasserstoffs im Hydridgitter und auf die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens von Wasserstoff und Deuterium zu. [VB 542]

[2] Diplomarbeit G. H. Nernst, Münster 1961.

## Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie

Vom 24. bis 27. September 1961 fand in der Universität Kiel die 10. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V. statt. Entsprechend dem international vereinbarten Turnus handelte es sich in diesem Jahr um eine nationale Tagung, die zwischen der regionalen europäischen Tagung 1960 in Delft und der internationalen Tagung 1962 in Philadelphia liegt. Zum allgemeinen großen Bedauern mußte eine Anzahl interessanter Vorträge mitteldeutscher Autoren ausfallen; lediglich einige wenige konnten verlesen werden.

Aus den Vorträgen:

In der Entwicklung der Elektronenmikroskope zeichnen sich z. Zt. drei Arbeitsrichtungen ab. Man benötigt:

1. Hochleistungsmikroskope, die möglichst universell anwendbar sind und von denen höchstes Auflösungsvermögen erwartet werden kann.
2. Routine-Durchstrahlungsmikroskope hoher Leistung, die bei annehmbaren Preisen möglichst betriebssicher arbeiten und einen hohen Bedienungskomfort aufweisen.
3. Emissions-Mikroskope (Auflicht-Mikroskope), vorwiegend für metallurgische Untersuchungen.

Wie W. Dowell (Berlin) zeigte, kann durch elektronische Stabilisierungseinrichtungen für Hochspannungs- und Linsenströme die Leistungsfähigkeit des Elmiskopes I (Siemens & Halske) weiter gesteigert werden. Bei schräger Beleuchtung und optimaler Justierung des Gerätes konnten Netzebenen-scharen mit einem Abstand von nur 4,4 Å einwandfrei abgebildet werden.

Über ein neues Elektronenmikroskop (Zeiss), das praktisch allen Anforderungen im Routinebetrieb genügen wird, berichtete E. Gütter (Oberkochen). Es handelt sich um ein dreilinsiges magnetisches Gerät mit einer Auflösungsgrenze von bisher 10–12 Å. Dieses Mikroskop, das bereits auf der Achema 1961 ausgestellt worden war, weist eine Anzahl neuer Einrichtungen auf, die eine große Betriebssicherheit erwarten lassen, z. B. eine Doppelbelichtungssperre, automatische Filmnumerierung, und Belichtungs- sowie Pumpautomatik.

Die Anwendbarkeit der Auflicht-Mikroskope (Emissions-Mikroskope), bei denen die Abbildung mit ionenausgelösten Sekundärelektronen erfolgt, war bisher auf Metalle be-

schränkt. Nun konnte G. Cevales (Tübingen) zeigen, daß durch partielle Bedampfung von isolierenden Oberflächen mit gut leitenden Materialien auch die Untersuchung von Isolatoren möglich ist. Die Vorteile der Oberflächen-Elektronenmikroskopie sind: Wegfall umständlicher Präparationsverfahren, leichte Aufheizmöglichkeit für das Objekt, Verfolgung von Oberflächenreaktionen unter Einwirkung chemisch aktiver Gase.

Über ein neues Zusatzgerät zum Elmiskop I berichtete H. Neff (Karlsruhe). Bei der Bestrahlung der Präparate mit Elektronenstrahlen werden im Objekt charakteristische Röntgenstrahlen angeregt, deren Wellenlänge für die jeweiligen chemischen Elemente typisch ist. Diese Erscheinung wird bereits seit längerer Zeit im Mikroanalysator ausgenutzt, bei dem allerdings kompakte Materialien mit Hilfe von Elektronenstrahlen zur Fluoreszenz angeregt werden. Das Zusatzgerät nützt die im Durchstrahlverfahren angeregten Röntgenstrahlen zur chemischen Analyse. Dazu wird in das Elmiskop I eine spezielle Röntgenpatrone eingesetzt, bei der die entstehenden Röntgenstrahlen ins Freie geführt und dort analysiert werden. Die einzelnen Röntgenstrahlintensitäten werden durch ein Proportionalzählrohr mit Impulshöhenanalysator (Impulsspektroskop) gemessen. Mit dieser Anordnung lassen sich Elemente mit den Ordnungszahlen 13 bis 40 analysieren. Dabei können Elemente, die sich in den Ordnungszahlen um 3 unterscheiden, ohne Schwierigkeiten getrennt werden. Sind die zu analysierenden Elemente im Periodensystem näher benachbart, so ist die Analyse mit Hilfe von Selektivfiltern möglich. Der Zeitaufwand für die Aufnahme eines Spektrums liegt in der Größenordnung von 1 Minute. Bei Anwendung des Feinstrahlkondensors können noch Objektbereiche von 2 µ Durchmesser analysiert werden. Man kann nunmehr mit einem einzigen Elektronenmikroskop folgende Untersuchungen an einem Präparat ausführen:

1. Hochvergrößerte Abbildungen im Vergrößerungsbereich zwischen 1000- und 120000-fach (ohne photographische Nachvergrößerung).
2. Übersichtsbeugungs-Aufnahmen.
3. Bei Benutzung der Feinbereichs-Beugungseinrichtung Feinbereichsbeugungsaufnahmen kleiner Teilchen. Hierbei beträgt der kleinste Durchmesser, der ausgeblendet werden kann, etwa 2 µ. Durch die Beugungsaufnahmen lassen sich Kristalle identifizieren.

4. Liegt ein Kristallgemisch vor, so können durch Dunkel-feldabbildung mit definierten *Bragg*-Reflexen die zu den verschiedenen Kristalltypen gehörigen Teilchen sicher unterschieden werden.

5. Es ist nunmehr noch möglich, die Röntgenanalyse auszuführen und die chemische Zusammensetzung etwa halbquantitativ anzugeben.

Es ist anzunehmen, daß durch diese Neuentwicklung der Anwendungsbereich der Elektronenmikroskopie in der Chemie beträchtlich erweitert wird.

Mehrfach wurde über die Entwicklung von Vakuum-Film-kameras für Elektronenmikroskope berichtet, bei denen das elektronenmikroskopische Bild direkt ohne Zwischenschaltung eines Leuchtschirmes auf 16 mm- oder 32 mm-Film registriert wird. *H. Düker* (Stuttgart) zeigte derartige Aufnahmen auf einem 16 mm-Schmalfilm. Das Filmen im Vakuum bringt gegenüber den Außenaufnahmen einen Energiegewinn um den Faktor  $10^2$  bis  $10^3$  bei besserem Kontrast. Die Vorzüge einer derartigen Kamera wurden in dem Vortrag von *E. Fuchs* und *W. Liesk* (München) deutlich, die über eine Vorrichtung zur Magnetisierung von Objekten im Elektronenmikroskop und über die Beobachtung magnetischer Strukturen in dünnen Schichten bei definiertem Magnetfeld berichteten. U. a. konnte die Entstehung bestimmter Domänenfigurationen bei der Ummagnetisierung in schwer- und leichtmagnetisierbare Richtung, die Bildung verschiedener Arten von Bereichswänden unter dem Einfluß äußerer Felder sowie die Änderung der Wandstruktur bei Feldänderungen im Film (35 mm) gezeigt werden. Die Bildqualität war sehr gut, wobei zweifellos auch die geringe Vergrößerung und die damit verbundene hohe Energiedichte im elektronenoptischen Bild mitgewirkt hat.

Eine neue Art der Bildaufzeichnung beschrieben *L. Albert* und *W. Jaenicke* (Karlsruhe). Sie haben das von der Xerographie [1] her bekannte Aufzeichnungsverfahren auf elektronenmikroskopische Aufnahmen übertragen. Dabei liegen im Falle der Elektronenmikroskopie die Verhältnisse besonders günstig, da im Gegensatz zum Licht hier die das Bild erzeugenden Strahlen selbst Ladungsträger sind. Als registrierende Schicht dient eine Isolatorfolie, die einseitig metallisiert ist. Die abbildenden Elektronenstrahlen dringen in die Folie ein und erzeugen so ein latentes Ladungsbild. Positive Influenzladungen in der Metallschicht verhindern, daß ein nach außen greifendes Feld die Bildschärfe durch Ablenkung der Strahlenelektronen beeinträchtigt. Nach der Exposition wird eine Mischung von Pigmentpulver mit Glas- oder Metallkügelchen über die Folie hinweggerollt, wobei sich durch Ladung die Toner-Teilchen sowohl gegen die Folienoberfläche als auch gegen den Toner-Träger aufladen. Je nach dem Vorzeichen dieser Ladung entstehen Negative oder Positive. Nur 2 min liegen zwischen der Aufnahme und einem fertigen Diapositiv. Da die Kunststoff-Folien nicht lichtempfindlich sind, kann Exposition und Entwicklung im Hellen erfolgen. Auch Halbtöne werden gut wiedergegeben. Die Körnigkeit der Aufnahmen ist z. Zt. noch größer als bei lichtmikroskopischen Aufnahmen, da keine hinreichend feinen Pigmentpulver (Toner) zur Verfügung stehen.

Bekanntlich erleiden organische Stoffe unter Elektronenbeschuß einen Abbau zu Kohlenstoff. Dieser Effekt führt im Elektronenmikroskop zu einer Verschmutzung der Präparate, die bei hochauflösenden Aufnahmen sehr hinderlich sein kann. Von *G. Serwatzy* (Bonn) wurde untersucht, wie weit sich dieser Abbau von organischen Stoffen zu Präparierzwecken ausnutzen läßt. Zu diesem Zwecke suspendierte man Tone in organischen Flüssigkeiten (Aceton, Alkohol, Äther, Benzol), wobei infolge der besonderen oberflächenaktiven Eigenschaften der Tone an der Oberfläche der Teilchen Flüssigkeitsmoleküle gebunden werden, die nach dem Trocknen der Präparate – im Elektronenmikroskop durch Elektronenbeschuß in Kohle überführt werden konnten. Wurde der Ton chemisch gelöst, so blieben die Kohlehüllen zurück, die eine eingehende Teilchengrößenanalyse gestatteten. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß auch an den

Stellen Kohlehüllen entstehen, die beim normalen Kohlebedampfungsverfahren nicht von Kohle getroffen werden können. Dadurch ist es möglich, auch bei großen Kornzusammenballungen die Einzelteilchen deutlich voneinander zu trennen. Damit wird eine größere Sicherheit bei der Teilchengrößenbestimmung erzielt. Es bleibt abzuwarten, wie weit dieses elegante Verfahren auch auf andere Stoffe als Tone übertragbar ist.

Zahlreiche Vorträge befaßten sich mit metallographischen Problemen. *G. Zankl* (München) berichtete über ein sicheres Abdruckverfahren für die Beobachtung von Gleitlinien an Metallen. Durch spezielle Anätzung mit  $\text{FeCl}_3$  können bei Nickel die Gleitlinien auch von plastisch verformten Nickel-Vielkristallen abgebildet werden. *P. Schwaab* und *K. Hagen* (Duisburg) untersuchten die Aushärtung einer Nickel-Chrom-Titan-Aluminium-Legierung elektronenmikroskopisch. An einer Legierung mit 70,5 % Nickel, 16,6 % Chrom und 6,8 % Eisen, 3,2 % Titan und 0,3 % Aluminium ließ sich zeigen, daß die bei einer Anlaßtemperatur von  $750^\circ\text{C}$  auftretende maximale Härtesteigerung auf die Bildung einer  $\gamma'$ -Phase der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  zurückzuführen ist. Eine Zonenbildung ähnlich wie bei Duraluminium wurde nicht beobachtet.

*H. Schlöterer* (Mosbach) zeigte an Verformungszwillingen in dünnen Goldschichten, daß im Elektronenbeugungsdiagramm Stapelfehler von stapelfehlerähnlichen Strukturen unterschieden werden können. Bei den stapelfehlerähnlichen Strukturen handelt es sich um mechanische Zwillinge, die im Verlauf des Verformungsprozesses entstanden sind.

Nur wenige Vorträge befaßten sich mit dem Verlauf chemischer Reaktionen. *Walter Müller*, *Günter Fischer* und *L. Bartmann* (Iserlohn) lieferten einen Beitrag zum Schichtaufbau von Aluminiumoxyd technischer Eloxalschichten. Die Oxydschicht besteht aus sechseckigen Säulen mit polyedrisch begrenzten Poren. Größere Bereiche zeigen ideale Wabenstruktur in dichtester Packung. Zwischen den Bereichen befinden sich schmale Versetzungszonen. Aus dem Vergleich von direkt durchstrahlbaren dünnsten Schichten mit Abdrucken von 20 bis  $40\ \mu$  starken Oxydschichten läßt sich die nach Querschnittsaufnahmen vermutete konische Form der Poren bestätigen (Neigungswinkel  $0,02$  bis  $0,03^\circ$ ). Dickere Oxydschichten bestehen aus der auf dem Aluminium aufgewachsenen poren- und strukturlosen Grundschrift (Dicke  $< 500\text{\AA}$ ) und der darauf aufgewachsenen porigen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die nach *Skulickidis* [2] aus der inneren und äußeren  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Schicht besteht. Der Verlauf des Anodenpotentials während des Schichtaufbaues zeigt Abbau einer Polarisationschicht, Aufbau der Grundschrift (je nach Bedingungen in wenigen bis Bruchteilen von Sekunden) und bestätigt den Aufbau der  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Schicht. Die Untersuchung des Beginns und Fortschreitens der porigen  $\gamma_1$ -Schicht läßt die Hypothese der Porenentstehung als Folge von Spannungsdurchschlägen unwahrscheinlich erscheinen. Stromlos, thermisch in  $\text{KMnO}_4$ -Lösung erzeugte Aluminiumoxyd-Schichten zeigen prinzipiell den gleichen porigen Schichtaufbau in ideal dichtester Packung.

Über den Reaktionsmechanismus der Calciumcarbonat-Bildung berichteten *H. Grothe* und *G. Schimmel* (Frankfurt am Main). An elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß unter bestimmten Bedingungen die Carbonatisierung des Calciumhydroxyds nicht sofort zum Calciumcarbonat, sondern zunächst zu einem basischen Calciumcarbonat führt. Dieses ist röntgenamorph und besitzt eine fädige Struktur. Sie entsteht unterhalb  $40^\circ\text{C}$  und ist gegenüber  $\text{CO}_2$ -Einwirkung sehr empfindlich. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem gelartigen, basischen Calciumcarbonat eine Nahordnung vorliegt, die bei der Umsetzung zu Calciumcarbonat bestimmte Orientierungen der Kalkspatkristalle zur Folge hat.

*F. Grasenick* und *W. Geymayer* (Graz) berichteten über eine elektronenmikroskopische Methode zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit. Mit Hilfe einer Oberflächenreaktion ge-

[1] Vgl. *K. Hauße*, *Angew. Chem.* 72, 730 [1960].

[2] *Kolloid-Z.* 168, 154 (1960).

lingt es, auch an sublichtmikroskopischen Teilchen eine Unterscheidung zu treffen. Wird z. B. auf kleinen Calciumcarbonat-Kristallen eine Kohlehülle hergestellt und anschließend das Präparat der kombinierten Einwirkung von Mangan-(II)-Ionen und Silber-Ionen ausgesetzt, so läßt sich infolge der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit von Calcit und Aragonit eine klare Markierung der beiden Substanzen erzielen. Es ist möglich, Teilchen unterhalb  $0,1 \mu$  einzuordnen. Dieses Verfahren stellt ein nachahmenswertes Beispiel dar, wie fruchtbar die Übertragung mikrochemischer Methoden auf die elektronenmikroskopische Präparationstechnik sein kann.

Aus dem Fachgebiet „Biologie und Medizin“ seien hier nur einige wenige Vorträge zitiert, z. B. der von *Carla Ruska* (Düsseldorf) über die Wirkung von „Cocktails“. Es handelt sich dabei um Äthylalkohol oder andere Lipoidlösungsmittel enthaltende Gemische sowie rein wäßrige Lösungen von verschiedenem pH mit Zusätzen verschiedener Salze, die man

vor der Fixierung einige Minuten auf Gewebe-Präparate einwirken läßt. Mit Hilfe derartiger „Cocktails“ können Veränderungen im Strukturbild des Gewebes hervorgerufen werden, die jeweils ganz typisch für die Komponenten des angewendeten „Cocktails“ sind.

Zur Physikochemie der Desoxyribonucleinsäure sprach *W. Schreil* (Genf). Er stellte fest, daß die DNS des Bakterien-nucleosids sich in einem physikalisch-chemischen Zustand befindet, der dem der reinen DNS ähnelt. Diese ist ein lyophiles Kolloid mit den Eigenschaften hochpolymerer mehrbasischer Säuren. *Elisabeth Mölbert* et al. (Freiburg/Brs.) berichteten über ihre Arbeiten zur spezifischen Enzymreaktion. Zellelemente werden markiert und Umgruppierungen von Zellbestandteilen (Fermente) sichtbar gemacht. Den künstlichen Auf- und Abbau von Glykogen haben *D. Eichner* und *H. The-mann* (Münster) im Elektronenmikroskop beobachtet. Das Glykogen wurde dazu entweder mit Bleihydroxyd, Carmin oder Kaliumpermanganat kontrastiert. [VB 544]

## RUNDSCHAU

**Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel** bei höheren Drucken untersuchten *G.-M. Schwab*, *W. Schmatz* und *H. Noller*. Die Messungen gestatten eine Entscheidung zwischen dem *Rideal-Eley*-Mechanismus (gasförmiger Wasserstoff reagiert mit adsorbiertem Äthylen) und dem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus (beide Partner reagieren in einer gemischten Adsorptionsschicht). Bei dem letzteren Mechanismus sollte die Reaktionsgeschwindigkeit bei festgehaltenem Wasserstoff-Partialdruck und konstanter Temperatur für einen bestimmten Äthylen-Partialdruck ein Maximum durchlaufen. Dieses konnte bei Drucken bis  $10 \text{ kp/cm}^2$  (zwischen  $60$  und  $200^\circ\text{C}$ ) nicht gefunden werden. Auch die sonstigen Versuchsauswertungen sprechen für den *Rideal-Eley*-Mechanismus. / Z. physik. Chem. (Frankfurt a. M.) 29, 356 (1961). / - Ko. [Rd 4]

**Die Synthese von Siliciumnitrid** und dessen Polymorphie haben *H. Suzuki* und *T. Yamauchi* näher untersucht. Sie prüften, wie sich die Ausbeute der Reaktion  $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$  ändert, wenn man bei konstanter Temperatur ( $1300$  bis  $1400^\circ\text{C}$ ) und konstanter Reaktionszeit ( $3$  bis  $5 \text{ h}$ ) dem als Ausgangsmaterial verwendeten reinen Siliciumpulver kleine Zusätze einfacher anorganischer Verbindungen ( $0,5$  bis  $4$  Gewichtsprozent) beimischt. Unter den geprüften Metallfluoriden waren  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{NaF}$  und  $\text{KF}$  ohne Einfluß;  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$  beschleunigten die Reaktion. Manche Fluoride beeinflussten außerdem die Stabilität der polymorphen Formen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verschieden; so bildete sich mit  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  hauptsächlich  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , mit  $\text{AlF}_3$  dagegen  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Gelegentlich trat auch ein bisher unbekanntes drittes Nitrid auf, das mit  $\gamma$  bezeichnet werden soll. Ähnlich wurden auch Zusätze von Metallchloriden, -oxyden, -carbonaten, -sulfaten, -phosphaten, -sulfiden und von freien Metallen geprüft. Unter ihnen zeigten  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Al}$  günstige Wirkung. Es scheint, daß viele der zugesetzten Verbindungen vor oder bei der Nitridierung durch das Silicium zu den Metallen reduziert oder in Silicide verwandelt werden. Der Einbau dieser Metalle in das Gitter des entstehenden Siliciumnitrids verursacht Gitterdefekte und Reaktionsbeschleunigung. Die neuen Erfahrungen erlauben es, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Form von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in wesentlich reinerem Zustand darzustellen, als dies bisher möglich war. / IUPAC-Sympos. High Temp. 1961 Montreal. / - Br. [Rd 1000]

**Der Käfig-Effekt**, demzufolge benachbarte Reaktionspartner innerhalb eines relativ schwer zu durchstoßenden Lösungsmittelkäfigs reagieren, wurde von *R. K. Lyon* und *D. H. Levy* direkt bewiesen. Gemische aus Azomethan und Hexadeutero-

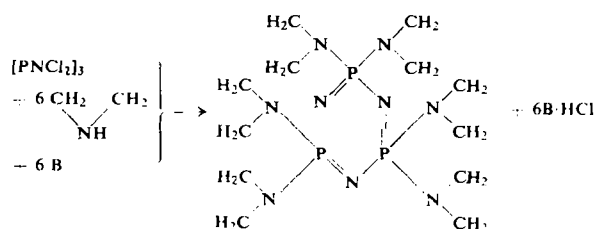
azomethan wurden photolysiert und die Reaktionsprodukte massenspektroskopisch bestimmt. Bei statistischer Reaktion der Methyl- und Trideuteromethyl-Radikale ist ein Produktverhältnis von

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]} = 4$$

zu erwarten. Dieser Wert wurde bei der Gasphase-Photolyse auch recht genau gefunden ( $Q = 4,1 \pm 0,8$ ). Dagegen entstand bei Photolyse in iso-Octan-Lösung praktisch kein  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  (weniger als  $0,3\%$  des gesamten Äthans), sondern fast ausschließlich  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{D}_6$ . / J. Amer. chem. Soc. 83, 4290 (1961). / - Ko. [Rd 5]

**Der infrarotspektroskopische Nachweis des Arsonium-Ions** gelang *A. Heinemann*. Die reinen Hydride von Elementen der 5. Hauptgruppe wurden auf einer auf  $110^\circ\text{K}$  gekühlten NaCl-Platte kondensiert und die IR-Absorption von  $1$  bis  $15 \mu$  gemessen. Dann wurden Gasgemische  $\text{XH}_3/\text{YH}$ ,  $1:1$ , ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) kondensiert und zwischen  $110^\circ\text{K}$  und  $230^\circ\text{K}$  untersucht. Bei den Systemen  $\text{PH}_3/\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  und  $\text{AsH}_3/\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  verschwanden bei Temperatursteigerung die Banden der Ausgangsstoffe, und es traten neue starke Absorptionsbanden auf, die den Ionen  $\text{PH}_4^+$  und  $\text{AsH}_4^+$  zukamen. Es existieren demnach bei tiefen Temperaturen den Ammonium- und Phosphoniumverbindungen analoge Arsonium-Verbindungen. / Naturwissenschaften 48, 568 (1961). / - Ma. [Rd 975]

**Hexakis-(1-aziridinyl)-phosphonitril** sterilisiert Insekten [1]. Die Verbindung und ihre Homologe wurden erstmalig von *R. Rätz* und *Ch. Grundmann* synthetisiert. Hexakis-(1-aziridinyl)-phosphonitril wurde in großer Reinheit erhalten, wenn ein Mol trimeres Phosphonitrilchlorid mit einem Überschuß von Äthylen-imin in benzolischer Lösung in Gegenwart von tert. Basen umgesetzt wurde:



(B = tert. Base)

[1] Vgl. Nachr. Chem. u. Technik, 9, 357 (1962).