

Wie die Untersuchungen mit extrem getrocknetem Benzol zeigten, ist für die Wechselwirkung die Anwesenheit von Halogenwasserstoff erforderlich. Die „ternären Komplexe“ sind demnach als „Protonadditions-Komplex“ zu formulieren. Auch IR-spektroskopisch läßt sich ein Protonadditions-Komplex nachweisen, der durch ein Gegen-Ion stabilisiert wird. Es zeigt sich ferner, daß diese ternären Komplexe oberhalb  $-60^{\circ}\text{C}$  nicht beständig sind. Die in den IR-Spektren der Komplexe neu auftretenden Banden lassen sich auf Grund der Symmetrieveränderung bei der Protonaddition größtenteils IR-inaktiven Benzolschwingungen zuordnen. Zur Unterstützung hierfür wird der Isotopieeffekt des perdeuterierten Benzols und des ternären Komplexes  $\text{C}_6\text{D}_6\text{-GaCl}_3\text{-DCl}$  herangezogen. Im Komplex Benzol-GaCl<sub>3</sub>-DCl sowie C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-GaCl<sub>3</sub>-HCl findet bereits bei  $-100^{\circ}\text{C}$  ein H/D-Austausch statt.

### Zur Kenntnis einiger Quecksilber-Chalkonium-Verbindungen

H. Puff, Kiel

Von den Verbindungen  $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$  mit Y = S, Se, Te und X = Cl, Br, J [18] kristallisieren  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [19],  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  kubisch [20],  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  rhombisch,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{J}_2$  monoklin [18]. Die positiven Ladungen eines Polykations mit zweibindigem Hg und dreibindigem Chalkogen, Baugruppe ( $\text{Hg}_3\text{X}_2^{++}$ ), werden durch isolierte Halogenid-Ionen kompensiert. Analoge Struktur haben

$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$	rhomb.	a = 9,24	b = 18,36	c = 9,11 Å	Z = 8
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{J}_2$	rhomb.	9,78	18,68	9,43	8.

Die kubischen Verbindungen, deren Auftreten an ein bestimmtes Verhältnis von Kationen-Baugruppen-Radius zu Anionen-Radius geknüpft ist, bilden untereinander Mischkristalle, ebenso  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ ; diese Reihe ist jedoch nicht lückenlos. Der von  $180^{\circ}$  abweichende Winkel Chalkogen – Hg – Chalkogen ist auf eine schwache Atombindung zwischen Hg und Halogen und eine daraus folgende geringe sp<sup>3</sup>-Hybridisierung zurückzuführen, wie man aus der Abstandsverkürzung schließen kann.

Weitere derartige Verbindungen sind  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SO}_4$ , farblos, hexagonal, a = 7,10 Å, c = 8,25 Å, Z = 2;  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{SO}_4$ , farblos,  $\text{Hg}_3\text{Te}(\text{SO}_4)_2$ , gelb, kubisch, a = 10,07 Å, Z = 4, ist wahrscheinlich als  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{HgSO}_4$  zu formulieren.  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{ClO}_4)_2$ , farblos, hexagonal, a = 7,15 Å, c = 17,0 Å, Z = 3, ist explosiv.

Die Verbindungen der hexagonalen Gruppe können nicht, wie das innerhalb einer Gruppe meist möglich ist, durch Austausch des Anions in solche der kubischen Gruppe überführt werden. Das läßt auf einen grundsätzlich anderen Typ des Kationengerüsts schließen.

### Erfahrungen mit dem Röntgenstrahl-Mikroanalysator

A. Rabenau, Aachen

Bei dem abtastenden Röntgenstrahl-Mikroanalysator [21] kann die Sonde ein beliebiges Gebiet der Oberfläche einer Probe bis  $400 \times 400 \mu$  abtasten und so ein Röntgenbild dieses Abschnittes liefern, das die Verteilung eines gewählten Elementes – von Atomnummer 12 bis 92 – wiedergibt. Darüber hinaus kann der Verlauf der Intensität einer Strahlung längs einer beliebigen Linie über diesen Ausschnitt registriert und zugeordnet werden.

Damit konnten die bisher bestehenden Unsicherheiten über die Phasenverhältnisse im binären System Bi-Te geklärt werden [18] H. Puff u. R. Kohlschmidt, Naturwissenschaften 49, 299 (1962). [19] H. Puff u. J. Küster, Naturwissenschaften 49, 299 (1962). [20] H. Puff u. J. Küster, Naturwissenschaften 49, 464 (1962). [21] Microscan der Firma Cambridge Instrument Co., Ltd.

den, welches das thermoelektrisch interessante  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  enthält. Im thermischen Gleichgewicht vermag  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erhebliche Mengen Bi zu lösen, und die Phasengrenze liegt bei RT zwischen 52,5 und 55 At.-% Bi. Sie schließt damit die Zusammensetzung des Minerals Wehrlit,  $\sim \text{BiTe}$ , ein. Dieses Verhalten wurde auch durch die Bestimmung der Soliduslinie bestätigt. Dagegen ist die Löslichkeit von Te in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < 1$  At.-%. Zwischen der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Phase und einer weiteren in diesem System bestehenden Phase, die die Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Te}$  einschließt und die als Mineral Hedleyit in der Natur gefunden wird, liegt ein Zweiphasengebiet (Deneke, Ober).

Der Einfluß kleiner Mengen  $< 1$  Gew.-% Nickel und Mangan auf Verdichtungsablauf und Kornwachstum von TaC beim Drucksintern wurde untersucht und örtliche Verteilung und Löslichkeit der Hilfsmetalle bestimmt. Die Löslichkeit in einem bei  $2600^{\circ}\text{C}$  und  $300 \text{ kp/cm}^2$  druckgesinterten TaC beträgt etwa 2 At.-% für Mangan und weniger als 0,2 At.-% für Nickel (Roeder, Klerk) [22].

### Quellungsgleichgewichte und Güte der Lösungsmittel bei vernetzten Hochpolymeren

G. Rehage und W. Borchard, Aachen

Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes von vernetztem Polystyrol und Polymethylmethacrylat in guten und schlechten Lösungsmitteln wurden die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme ermittelt. Die Messungen wurden nach der Theorie für vernetzte Systeme von Flory ausgewertet.

Die Messungen ergaben, daß sich der Entropie-Anteil  $\alpha$  und der Enthalpie-Anteil  $\beta$  des Wechselwirkungsparameters  $\gamma$  mit dem  $\chi$ -Wert ändern:  $\alpha$  ist um so kleiner und  $\beta$  um so größer, je größer  $\chi$ , d.h. je schlechter das Lösungsmittel ist. Der Entropie-Term  $\alpha$  war bei den untersuchten Polymer-Lösungsmittel-Systemen nahezu eine lineare Funktion des Enthalpie-Terms  $\beta$ . Für  $\beta = 0$ , d.h. für verschwindende Quellungswärme, war  $\alpha \approx 1/2$ . Dieses Verhalten war von Huggins vorausgesagt worden.

Die Systeme Polystyrol/Äthylbenzol und Polymethylmethacrylat/Methylisobutyrat erwiesen sich als fast athermisch. Hier gilt näherungsweise die Wertekombination  $\alpha = 1/2$ ;  $\beta = 0$ . Das athermische Verhalten entsprach den Erwartungen, da die gewählten Lösungsmittel den Baueinheiten der Polymerisate am ähnlichsten sind und deshalb als indifferent bezeichnet werden können. Bei Lösungsmitteln, die besser sind als das indifferenten, war die Quellungswärme negativ, bei schlechteren dagegen positiv. In einigen Systemen war der  $\gamma$ -Parameter konzentrationsabhängig.

### Diffusion in konzentrierten hochmolekularen Lösungen

G. Rehage und O. Ernst, Aachen

Die Diffusionskoeffizienten des Polystyrols in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit Hilfe eines Interferometers bei mehreren Temperaturen bis zu Konzentrationen von 30–40 Gewichtsprozenten des Polymerisates bestimmt. In Chlorbenzol, Toluol und Äthylbenzol nahm der Diffusionskoeffizient mit steigender Polystyrolkonzentration stark zu und durchlief in einigen Fällen ein Maximum. Beim Cyclohexan dagegen nahm er mit steigender Konzentration des Polymerisates zunächst ab, durchlief ein Minimum und stieg dann wieder an.

Cyclohexan bildet als schlechtes Lösungsmittel mit Polystyrol unterhalb  $27^{\circ}\text{C}$  eine Mischungslücke. Die kritische Entmischungskonzentration stimmte mit der Konzentration des Minimums in der Diffusions-Konzentrationskurve überein. Dieses Ergebnis bestätigt eine allgemeine thermodynamische Überlegung.

[22] Erscheint demnächst ausführlich in Z. Metallkunde.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion nahm in allen Systemen mit steigender Polystyrolkonzentration zu. Im System Polystyrol/Cyclohexan wies sie zusätzlich bei der kritischen Konzentration ein ausgeprägtes Maximum auf.

Der Diffusionskoeffizient setzt sich aus einem thermodynamischen Faktor und einem hydrodynamischen Faktor, der Beweglichkeit, zusammen. Da der thermodynamische Faktor aus osmotischen Messungen bekannt war, konnte der Konzentrationsverlauf der Beweglichkeit berechnet werden. Mit steigender Polymerisationskonzentration nahm die Beweglichkeit stark ab. Weiterhin wurde der Konzentrationsverlauf des molaren Reibungskoeffizienten und des Sedimentationskoeffizienten berechnet. Die berechneten und gemessenen Sedimentationskoeffizienten stimmten gut überein.

## Über die Systeme NiO–VO und MgO–VO

B. Reuter und K. Jaeger, Berlin

Die beiden im Steinsalzgitter kristallisierenden Oxyde NiO und VO bilden im Vakuum trotz sehr ähnlicher Gitterkonstanten keine Mischkristalle. Vielmehr wird das NiO oberhalb 700 °C analog FeO und CoO bis zum Metall reduziert, während das VO in Gegenwart genügender NiO-Mengen bis zur oberen Phasengrenze des V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (etwa VO<sub>1,55</sub>) oxydiert wird.

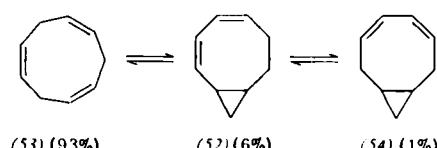
Im System MgO–VO bilden sich ebenfalls keine Mischkristalle. Zwischen etwa 800 und 1050 °C disproportioniert VO unter dem Einfluß des MgO in V und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das sofort mit dem MgO zu Magnesium-Vanadin(III)-Spinell MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> weiterreagiert. Es resultiert mithin ein äquimolares Gemisch von V und MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> neben etwa überschüssigem MgO oder VO.

Während Mg höhere Vanadinoxide nur unterhalb 1050 °C zum metallischen Vanadin reduziert, bleibt die Reduktion bei höheren Temperaturen bei der oberen Phasengrenze des VO (VO<sub>1,2</sub>) stehen. Umgekehrt reduziert aber oberhalb 1050 °C V das MgO zum Metall, das dabei verdampft, und bildet ebenfalls VO<sub>1,2</sub>. Dabei wird zunächst freies MgO und erst in zweiter Linie MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> angegriffen, wodurch der Spinell ein starkes MgO-Defizit erhält. VO vermag MgO jedoch nicht mehr zu reduzieren, wohl aber einen Teil des V<sup>3+</sup> im Spinell zu V<sup>2+</sup>, wobei es seinerseits wieder zum VO<sub>1,2</sub> oxydiert wird. So entstehen im System MgO–VO oberhalb 1050 °C je nach dem Mischungsverhältnis ein mehr oder weniger fehlgeordneter Mg–V-Spinell, VO<sub>1,2</sub> und metallisches Magnesium neben etwa überschüssigem MgO. Bemerkenswert sind dabei die Unempfindlichkeit der Spinellphase gegen MgO-Defizit und Reduktion sowie die besondere Stabilität der oberen Grenze der VO-Phase.

## Thermische Umlagerung von Bicyclo[6.1.0]nonadien-2,4

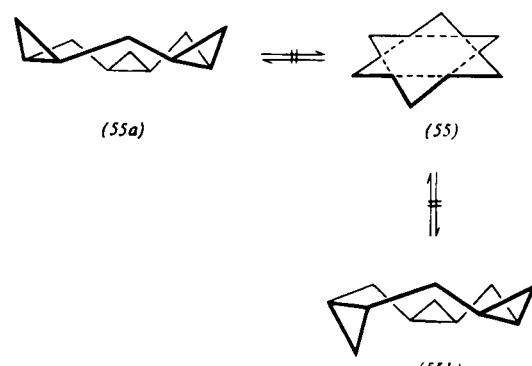
W. Roth, Köln

Bicyclo[6.1.0]nonadien-2,4 (52), durch CuCl-katalysierte Umsetzung von Diazomethan mit Cyclooctatrien-1,3,5 dargestellt, steht bei 160 °C mit Cyclononatrien-1,4,7 (53) und mit Bicyclo[6.1.0]nonadien-3,5 (54) in einem dynamischen Gleichgewicht.



Aus den geringen Differenzen in der freien Energie der Komponenten folgt, daß in (53) keine nennenswerte homoaromatische Stabilisierung vorliegt.

Die Umsetzung von (53) mit Diazomethan unter der Einwirkung von CuCl führt neben anderen Produkten zu zwei isomeren Hexahomobenzolen, mit cis,cis,cis- (55a) und cis,cis,trans- (55b) ständigen Cyclopropanringen. Die Existenz von zwei stabilen geometrischen Isomeren, die sich



auch bei 400 °C nicht ineinander überführen lassen, schließt eine nichtklassische Struktur (55) des Hexahomobenzols [23], auch unter extremen Bedingungen aus.

## Eine neue Titrationsmethode

B. Sansoni, Marburg/Lahn

Gleiche Volumina eines geeigneten homogenen Ionenaustauschers enthalten unter konstanten Bedingungen gleich viele ionenaustauschende Gruppen und Gegen-Ionen. Daher ist an genau gleich große Ionenaustauschkugeln die gleiche Anzahl Ionen gebunden. Diese können durch konzentrierte Neutralsalzlösung quantitativ in die umgebende Lösung überführt werden. Infolgedessen lassen sich Ionen dadurch einer Lösung in abgemessenen Portionen zusetzen, daß man sie an geeignete Ionenaustauscher bindet, die gleich großen Kugeln abzählt und diese anschließend eluiert.

Bei Anwendung auf Titrationen wird der Reagensverbrauch durch Zählen der bis zum Endpunkt verbrauchten Titratorkugeln ermittelt. Die Volumenmessung der Volumetrie, Wägung der Wägetitration und Ladungsmessung der Coulometrie werden also durch Zählen ersetzt. Die Methode kann daher als „Numerometrie“, von lateinisch numerare (zählen) bezeichnet werden [24]. Sie ist nicht auf Ionenaustauscher beschränkt. Es können beliebige andere Reagentien in Form fester und genügend einheitlicher Kugeln (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oder anderer standardisierter Teilchen verwendet werden.

Mit einem Zählstab werden 1000 Kugeln in 7 min mit einem mittleren Fehler von –0,3 % abgezählt. 100 Kugeln mit zusammen 3 µVal bis 0,22 Val gestatten die Anwendung vom Ultramikrobereich über fast 5 Zehnerpotenzen bis zum Makrobereich.

Die Titration von 10 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit OH<sup>–</sup>-Permutit ES (0,75–1,0 mm) ergab eine Varianz von ± 0,9 %; 490 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Kugeln 0,5–0,6 mm) ± 0,75 %; 50 g (!) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH-Plätzchen ± 0,8 %; 1,2 mg NaOH mit H<sup>+</sup>-Dowex 50 WX2 (0,20–0,25 mm) ± 1,6 %; 16 mg NaOH mit H<sup>+</sup>-Lewatit S 100 (0,9–1,1 mm) ± 0,9 %; 15,5 mg Fe<sup>3+</sup> mit H<sup>+</sup>-Lewatit S 100 (0,6–0,75 mm) ± 2,4 % und 25 µg Cu<sup>2+</sup> mit H<sup>+</sup>-Dowex 50WX2 (0,20–0,25 mm) ± 16 %.

Die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Volumetrie werden noch nicht erreicht. Wesentliche Vorteile sind aber unter anderen der Verzicht auf Bürette und Maßlösung, völlige Unabhängigkeit von der Raumtemperatur, welche einfache Ti-

[23] S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235, 3244 (1961); R. S. Boikess u. S. Winstein, ibid. 85, 343 (1963).

[24] Prof. Dr. Rancke-Madsen, Kopenhagen, dankt der Vortragende für Diskussion.