

tigt, daß $[\eta]$ und ϕ_{sp}^0 mit wachsender Temperatur abnehmen, während bei Vorliegen eines ganz oder teilweise durchspülten Knäuels $[\eta]$ mit der Temperatur zunehmen sollte. So beträgt $[\eta]$ bei Polyisobutylen (Molekulargewicht 180000) in Benzol bei 24 °C 35,2 cm³/g, bei 60 °C 76,5 cm³/g; für den Polyvinylalkohol gleichen Mol.-Gew. in Wasser wurde dagegen $[\eta]$ bei 20 °C zu 119,4 cm³/g, bei 50 °C zu 99,0 cm³/g gefunden.

[VB 806]

Über pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen [1]

Gg. R. Schultze, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Kommen schwefelhaltige Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten längere Zeit mit Eisen in Berührung, so können sich pyrophore Verbindungen bilden, die im Bereich der Zündgrenzen ein Gas-Luft-Gemisch zur Entzündung bringen können. Vortr. führt die Pyrophorität auf Kristallgitterstörungen infolge eingefrorener Wärmeschwingungen sowie Sauerstoffadsorption an spezifisch großen Oberflächen zurück. An ein Haufwerk ist die Selbstentzündung pyrophorer Stoffe nicht gebunden. -- Neue pyrophore Eisen-Schwefel-Verbindungen

[1] Ausführlichere Fassung vgl. „Arbeitsschutz“, im Druck. Eine vollständige Veröffentlichung erscheint in Erdöl u. Kohle.

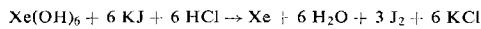
wurden unter völligem Luftausschluß erhalten; die Pyrophorität ließ sich mit einem Kalorimeter nachweisen. In praxisnahen Langzeitversuchen wurden zunächst schwefelhaltige Gase über Eisen und Eisenoxyde geleitet. Dabei konnten z. T. erheblich pyrophore Substanzgemische erhalten werden. Die systematische Untersuchung der Eisen(II)-mercaptide, aus denen bei höheren Temperaturen hochpyrophores Eisen(II)-sulfid entsteht, ließ kein einheitliches Verhalten gegenüber Sauerstoff erkennen. Einige Mercaptide, z. B. Eisen(II)-tolylmercaptid, sind rein dargestellt worden. Die meisten anderen zerfallen schon bei der Herstellung in oft stark pyrophore Gemische.

Das zur Zerstörung pyrophorer Stoffe übliche Ausdampfen der Anlagen oder das Spülen mit sauerstoffarmen Inertgasen kann pyrophore Erscheinungen nicht immer völlig unterdrücken. Da die Pyrophorität primär auf die Chemisorption des Biradikals Sauerstoff zurückgeführt werden muß, liegt es nahe, andere radikalische Gase mit den gefährlichen Verbindungen reagieren zu lassen, bevor sie mit Luft in Berührung kommen. Stickstoffmonoxid als potentieller Komplexligand ist hierfür gut geeignet, wobei das NO möglicherweise zusätzlich bei einer beginnenden Oxydation die Bildung von Radikalketten unterdrückt. NO besetzt die aktiven Oberflächen unter Bildung von Nitrosylkomplexen. FeS, das keinen Komplex bildet, adsorbiert NO so stark, daß es bei späterem Sauerstoffzutritt an einer rapiden Zersetzung gehindert wird.

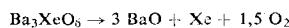
[VB 807]

RUNDSCHEIN

Über Salze der Xenonsäure berichten A. D. Kirschenbaum und A. V. Grosse. Die freie Xenonsäure, Xe(OH)₆, wurde durch Hydrolyse von XeF₄ oder Xenonoxydfluoriden bei 0 °C mit Wasser in 30 bis 40 % Ausbeute erhalten. Fluorwasserstofffreie Lösungen ließen sich durch Zugabe eines geringen Überschusses an Ca(OH)₂ oder CaCO₃ und Abtrennung des gebildeten CaF₂ darstellen. Xenonsäure läßt sich durch Versetzen mit Jodid und Titration des nach



entstandenen Jods mit Thiosulfat bestimmen. Lösungen der sehr schwachen Säure lassen sich bei -20 bis -30 °C wochenlang unzersetzt aufbewahren. Bariumxenat, Ba₃XeO₆, wurde bei 0 °C aus Ba(OH)₂- und Xe(OH)₆-Lösungen im Molverhältnis 3:1 als weißer, amorpher, schwerlöslicher Niederschlag in Ausbeuten bis zu 100 % gewonnen. Die Löslichkeit in Wasser bei 20 °C beträgt 0,25 g/l. Bei Zimmertemperatur war das Bariumxenat mindestens einen Monat stabil. Bei 125 °C beginnt Ba₃XeO₆ sich langsam zu zersetzen, bei 250 °C ist die nach



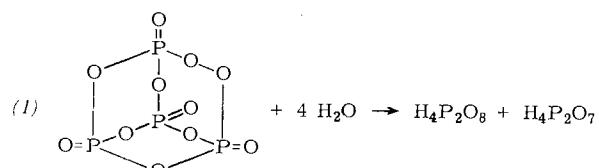
verlaufende thermische Zersetzung vollständig. Auch die Natrium- und Kaliumsalze der Xenonsäure wurden dargestellt. Lösungen dieser Salze sind bei 0 °C und pH ≥ 7 offenbar stabil. / Science (Washington) 142, 580 (1963) / -Ko. [Rd 849]

Über die Reaktion zwischen Phosphorpanoxyd und Wasserstoffperoxyd berichten P. W. Schenk und K. Dommain. Handelsübliches P₂O₅ besteht zum größten Teil aus der „M“-Form, die in einem Molekülgitter kristallisiert (P₄O₁₀ mit Urotropin-Struktur). 100-proz. H₂O₂ wurde aus käuflichem 35-proz. durch Verdampfen und fraktionierte Kondensation gewonnen. In etwas größeren Mengen reagieren P₂O₅ und H₂O₂ explosionsartig unter Sauerstoffentwicklung.

Beim Vermischen beider Komponenten in flüssigem NH₃ trat selbst bei achttätigem Stehen unter Druck keine Reaktion ein, sondern erst beim Abdampfen des NH₃. Beim Ein-

stäuben kleiner Mengen P₂O₅ in gut gekühltes H₂O₂ hingen die Reaktionsprodukte von der vorhandenen Wassermenge ab. Bei mehr als 90-proz. H₂O₂ wurden nur Peroxonomonophosphat, Di- und Triphosphat gefunden; bei verdünnterem H₂O₂ entstand auch Tetrametaphosphat. Tetrametaphosphat wird in Gegenwart von Säuren von H₂O₂ abgebaut. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 139 (1963) / -Kr. [Rd 841]

Eine verbesserte Synthese für Phosphorperoxyd beschreiben P. W. Schenk und H. Vietzke. Phosphor und Sauerstoff bilden in einer Glimmentladung eine Mischung von P₂O₅ mit maximal 15 % Peroxyd, die sich als violetter Belag an einem Kühlfinger abscheidet. Das violette Peroxyd ist nur bei niedriger Temperatur beständig; es hat Radikalcharakter. Beim Erwärmen geht es in das farblose Peroxyd P₄O₁₁ über, das erst oberhalb 130 °C zerfällt. P₄O₁₁ (I) bildet mit Wasser nur Peroxodiphosphorsäure und Diprophosphorsäure.



Unter den Bedingungen der Peroxydherstellung bildet sich bei Stickstoffzusatz ein violettes Produkt der Zusammensetzung P₄O₁₁, 2 P₄O₁₀, 3 NO. Bei der thermischen Zersetzung gibt es NO₂ ab. Die Hydrolyse führt zu einer im alkalischen Milieu beständigen Stickoxyd-tetrametaphosphorsäure. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 152 (1963) / -Kr. [Rd 840]

Die Herstellung von reinen Salpetrigsäure-Lösungen gelingt nach C. S. Scanley durch Ionenaustausch, wenn man bei niedriger HNO₂-Konzentration und tiefen Temperaturen arbeitet (die Zersetzung von HNO₂ verläuft nach 4. Ordnung und ist stark temperaturabhängig). Man läßt zu diesem Zweck