

## 4. Internationaler Katalysekongreß<sup>[\*]</sup>

Der Moskauer Katalysekongreß vom 23. bis 29. Juni 1968 war der vierte in der Reihe der alle vier Jahre stattfindenden internationalen Kongresse über heterogene Katalyse.

In sechs Plenar- und 86 Diskussionsvorträgen wurde über Kinetik und Mechanismus spezieller Reaktionen, über neuartige Untersuchungsmethoden und über Eigenschaften wenig untersuchter Katalysatoren berichtet, hauptsächlich jedoch wurden Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, kristalliner sowie elektronischer Struktur und der Aktivität sowie Selektivität von Katalysatoren erörtert.

### 1. Das katalytisch aktive Zentrum

Man kennt zwar heute viele Systeme, bei denen die gesamte Katalysatoroberfläche gleichmäßig aktiv ist, bei einigen anderen jedoch sind u.a. geometrische oder topochemische Faktoren für die besonders hohe Aktivität spezieller Stellen der Oberfläche verantwortlich. Gleichmäßig wirksame Oberflächen wurden an Metalloxiden bei einfachen Verbrennungen und an Metallen bei einfachen Hydrierungen gefunden. Dies ist z.B. nach P. C. Aben, J. C. Platteeuw und B. Stouthamer (Niederlande) (31) bei der Hydrierung von Benzol an Pt-, Pd- und Ni-Trägerkatalysatoren mit  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  als Trägersubstanzen der Fall, ebenso nach M. Kraft und H. Spindler (Leuna) (69) bei der Dehydrierung von Cyclohexan an Pt auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese Autoren fanden aber auch, daß die Oberfläche des gleichen Katalysators bei der dehydrierenden Cyclisierung von n-Hexan nicht gleichmäßig wirksam ist. R. van Hardeveld und F. Hartog (Niederlande) (70) wiesen ebenfalls darauf hin, daß ein Katalysator mehrere Arten von Zentren haben kann, die bei verschiedenen Reaktionen unterschiedlich wirken können: auch Nickel auf Aerosil soll bei der Deuterierung von Benzol zu Cyclohexan eine gleichmäßig wirksame Oberfläche haben, beim H/D-Austausch zwischen Benzol und  $\text{D}_2$  aber nicht. Als aktive Zentren kommen bei Metallkatalysatoren außer Kristallitecken, -kanten, -flächen und -gitterbaufehlern vor allem Kristallitstufen von atomarer Höhe ( $\text{B}_5$ -Plätze) in Frage, was auch von G. C. Bond (England) (67) erläutert wurde.

Die Bedeutung des topochemischen Faktors erläuterte G. Parravano (USA) (11) am  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ -Austausch in  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -Gemischen sowie am Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  an Kobalferriten der Zusammensetzung  $\text{CO}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x = 1,9 \dots 2,1$ ). Während der stöchiometrische Ferrit ( $x = 2,0$ ) für die erste Reaktion ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, erweist er sich bei den beiden anderen Reaktionen als optimaler Katalysator, was auf die mit dem Co/Fe-Verhältnis wechselnde Verteilung an Ionenleerstellen zurückgeführt wird. B. V. Erofeev, N. V. Nikiforova, I. I. Urbanovich und L. D. Dmitrieva (UdSSR) (47) führten an, daß Cu und Mo auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$  sowie einigen Spinellen als Trägersubstanzen bei der Dehydrierung von Cyclohexan oder der dehydrierenden Cyclisierung von n-Hexan dann besonders wirksam sind, wenn die Metalle atomar verteilt sind und sich auf Kationenplätzen von Trägersubstanzen mit oktaedrisch angeordneten Anionen befinden. Bei der Äthylenpolymerisation an Chromoxid wirken nach K. Tarama, S. Yoshida und Y. Doi (Japan) (13) solche  $\text{Cr}^{5+}$ -Ionen als aktive Zentren, die sich durch ein außergewöhnliches Kristallfeld auszeichnen.

Ein geometrischer Faktor ist besonders für Systeme von Bedeutung, bei denen Mehrpunktadsorption der Ausgangsstoffe

[\*] In diesem Bericht wird bei jedem Referat die Vortragsnummer (in Klammern) zitiert. — Vgl. Proc. IV. internat. Congress Catalysis, Moscow 1968, im Druck.

auftritt. Beispielsweise nimmt nach O. V. Krylov und E. A. Fokina (UdSSR) (64) bei der Reaktion von Acrolein mit Methanol die Aktivität von Metalloxiden mit der Gitterkonstante zu. O. N. Bragin und A. L. Liberman (UdSSR) (27) zeigten, daß bei der über Zweipunktadsorption verlaufenden Hydrogenolyse von Alkylcyclopantanen und Cyclohexan an Ru, Rh, Os und Ir eine Fülle von Endprodukten entsteht, während an Pt infolge von Sechspunktadsorption nicht das Cyclohexan, sondern nur die Alkylcyclopantane reagieren. Eine Zweipunktadsorption wird von H. Noller, P. Andréu, E. Schmitz, G. Serain, O. Neufang und J. Girón (Hannover und Venezuela) (81) auch für die stereospezifische Wirkung vieler Katalysatoren bei der HCl- bzw. HBr-Eliminierung aus 2,3-Dichlor- bzw. -Dibrombutan zu 2-Halogenbuten verantwortlich gemacht. Während z.B.  $\text{KBO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ein hohes *cis-trans*-Verhältnis der Endprodukte ergeben, liefern  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ein niedriges Verhältnis, was durch Unterschiede in der Adsorption von Substrathalogenen am Katalysatorkation sowie Substratwasserstoff am Katalysatoranion erklärt wird.

Bei den meisten als Isolatoren anzusprechenden Katalysatoren und bei Reaktionen mit ungeladenen adsorbierten Zwischenstoffen wirken saure Gruppen an der Katalysatoroberfläche als aktive Zentren. Dies konnten T. Yamaguchi und K. Tanaba (Japan) (80) bei der Hydrolyse von Dichlormethan an  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sowie Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi und K. Tamari (Japan) (37), ebenso J. M. Criado, J. Dominguez, F. González, G. Munuera und J. M. Trillo (Spanien) (38) bei der Dehydratisierung von Ameisensäure an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , ferner B. D. Flockhart, S. S. Uppal, I. R. Leith und R. C. Pink (Irland) (79) beim H/D-Austausch zwischen n-Propan und  $\text{D}_2$  an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen. Nach H. Bremer und K. H. Steinberg (Merseburg) (76) sowie T. V. Antipina, O. V. Bulgakov und A. V. Uvarov (UdSSR) (77), ferner T. Nishizawa, H. Hattori, T. Uematsu und T. Shiba (Japan) (55) bewirken saure Gruppen auch die Dehydrierung von i-Propanol an  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  und Crackprozesse, ferner die Polymerisation von Äthylen und Propylen sowie Wanderungen der Doppelbindung in 1-Buten an partiell fluorinierten oder hydrofluorinierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren. In all diesen Fällen nimmt die Aktivität mit der Konzentration an Lewis- oder Brønsted-Zentren zu.

### 2. Die Katalysator-Substrat-Bindung

Zur Aufstellung von Reaktionsmechanismen und zur Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeiten ist die Kenntnis von Art und Stärke der Chemisorptionsbindung von besonderem Nutzen. Wie J. L. Garnett, R. J. Hodges und W. A. Sollisch-Baumgartner (Australien) (1) hervorhoben, besteht zwischen homogener und heterogener Katalyse eine Analogie, der zufolge die Wechselwirkung zwischen einzelnen Substratmolekülen und isolierten Katalysatorbausteinen näherungsweise auch die Chemisorption an der Oberfläche fester Katalysatoren beschreibt. Für den H/D-Austausch zwischen Monohalogenbenzolen, Alkylbenzolen sowie polycyclischen Aromaten und  $\text{D}_2\text{O}$  an Pt z.B. wird die Analogie auf den bei homogener und heterogener Katalyse vorliegenden  $\pi$ -Komplex-Mechanismus zurückgeführt. V. S. Feldblum (UdSSR) (15) wies auf die Analogie auch bei der  $\alpha$ -Olefin-Dimerisation sowie -Isomerisation an Ziegler-Katalysatoren hin. P. Cossee, P. Ros und J. H. Schachtschneider (Niederlande) (14) legten sogar Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen vor, die für den zuvor erwähnten Fall ein detailliertes Bild der energetischen Verhältnisse der Katalysator-Substrat-Komplexe vermittelten. A. Cimino, V. Indovina, F. Pepe und M. Schiavello (Italien) (12) schließlich studierten

die Wirkung isolierter Katalysatorbausteine beim Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  an Feststoffen, welche das katalytisch aktive  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dotiert mit unterschiedlichen Mengen an  $\text{Li}_2\text{O}$ , in atomardisperser Form in einer katalytisch inaktiven  $\text{MgO}$ -Matrix enthalten.

*H. H. Dunken und C. Opitz* (Jena) (2) berechneten die Chemisorptionsbindung von CO, HCN, OH und Kohlenwasserstoffen an Metallen nach der MO-LCAO-Methode. Die Autoren erfassen nicht nur die Wechselwirkung zwischen Substratmolekülen und isolierten Metallatomen, sondern es werden sogar Metallatomanhäufungen geringer Größe berücksichtigt. Die Ergebnisse stellen bereits wichtige experimentelle Erkenntnisse qualitativ richtig dar.

Einige Autoren widmeten sich auch den Wechselwirkungen zwischen Substraten und dem Elektronenkollektiv der Festkörper. Ein elektronischer Faktor kann jedoch nur bei halbleitenden und möglicherweise bei metallischen Katalysatoren, jedoch nicht bei Isolatoren, und außerdem nur bei Reaktionen mit vollkommenem Elektronenaustausch zwischen Substraten und Katalysator (Ionosorption) erwartet werden. Es ist daher z.B. nicht verwunderlich, daß *F. Bozon-Verdraz* und *S. J. Teichner* (Frankreich) (6) für die Hydrierung von Äthylen an  $\text{ZnO}$ , dessen Elektronenkonzentration durch Dotierungen variiert wurde, keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit fanden, denn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier nicht mit einem Elektronenaustausch verbunden. Dagegen konnten *T. Freund*, *S. R. Morrison* und *W. P. Gomes* (USA) (4) für die Oxidation von Ameisensäure zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  an belichtetem  $\text{ZnO}$  nachweisen, daß die Konzentration von Elektronen und Defektelektronen an der Katalysatoroberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Nach *J. M. Criado*, *J. Dominguez*, *F. González*, *G. Munuera* und *J. M. Trillo* (Spanien) (38) nimmt auch die Dehydrierungsgeschwindigkeit von Ameisensäure an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie an  $\text{TiO}_2$  mit der von Dotierungen abhängigen Elektronenkonzentration zu. Schließlich stellten *C. Borgianni*, *F. Cramarossa*, *F. Paniccia* und *E. Molinari* (Italien) (7) für die  $\text{H}_2$ -Verbrennung fest, daß p-Halbleiter ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ) aktiver als n-Halbleiter ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sind. *E. G. Schlosser* und *W. Herzog* (Frankfurt/Main) (9) gaben anhand der CO- und  $\text{H}_2$ -Verbrennung an dotierten  $\text{NiO}$ -Katalysatoren eine halbquantitative Deutung des elektronischen Faktors. Durch Berücksichtigung der Raumladungsschichten an der Katalysatoroberfläche konnten sie zeigen, daß sowohl die Geschwindigkeitssteigerung bei Erhöhung als auch die Geschwindigkeitsverminderung bei Erniedrigung der Defektelektronenkonzentration wesentlich geringer als erwartet ausfallen. *J. Scheve* und *I. W. Schulz* (Berlin) (84) vertraten den Standpunkt, daß der elektronische Faktor durch energetische Anregung adsorbiertener Moleküle infolge des Stoßes mit Festkörper-elektronen zustande kommt. Der beste Katalysator zeichnet sich demnach durch maximale Energieübertragung unter Übereinstimmung der thermischen Energie der Elektronen mit speziellen Energietermdifferenzen der Moleküle aus, wie für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall an  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischkatalysatoren gezeigt wurde.

*N. P. Keyer* (UdSSR) (8) wies darauf hin, daß neben der Dotierungstechnik der „Feldeffekt“, bei dem mit einem elektrischen Feld Änderungen der Elektronenkonzentration an Festkörperoberflächen hervorgerufen werden, bevorzugt zur Untersuchung des elektronischen Faktors herangezogen werden sollte, da sich hierbei der Katalysator chemisch nicht ändert. Ergebnisse liegen bereits für den Zerfall von Isopropanol an  $\text{TiO}_2$  vor. *D. A. Cadenhead*, *N. J. Wagner* und *R. L. Thorp* (USA) (26) warnen aufgrund von Untersuchungen der Hydrierung von Benzol an Cu/Ni-Legierungen vor einer Überbewertung des elektronischen Faktors. Während früher für die in diesem Falle beobachtete Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Cu-Gehalt ausschließlich die Auffüllung der Elektronenlücke im 3d-Band verantwortlich gemacht wurde, sind die Autoren nun der Meinung, daß lediglich der Ni-Gehalt an der Katalysatoroberfläche, der infolge eines Entmischungseffektes von dem im Inneren abweichen kann, von Bedeutung ist.

### 3. Katalytische Aktivität und thermodynamische Größen

Wie *W. M. H. Sachtler*, *G. J. H. Dorgelo*, *J. Fahrenfort* und *R. J. H. Voorhoeve* (Niederlande) (34) für die Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoësäure an  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SnO}_2$ -Mischkatalysatoren sowie *V. E. Ostrovsky* und *N. N. Dobrovolsky* (UdSSR) (46) für die  $\text{H}_2$ -Verbrennung an Cu, Ag und Au, ferner *A. Cimino*, *V. Indovina*, *F. Pepe* und *M. Schiavello* (Italien) (12) für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall an mit  $\text{Li}_2\text{O}$  dotierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Mischkatalysatoren zeigten, sind die Katalysatoren umso aktiver, je lockerer der chemisorbierte Sauerstoff gebunden ist. Dies ist nicht verwunderlich, da die Reaktion im wesentlichen aus zwei Schritten besteht: der Vereinigung des organischen Substrates oder des Wassers mit chemisorbiertem Sauerstoff und der Rechemisorption von Sauerstoff am Katalysator, wobei der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Ähnliche Verhältnisse fanden *G. K. Boreskov*, *V. V. Popovsky* und *V. A. Sazonov* (UdSSR) (33) beim  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Austausch in Sauerstoffisotopen-gemischen sowie bei der Verbrennung von  $\text{H}_2$  und Methan an Oxiden der 1. Serie von Übergangsmetallen und an Kobaltiten und Chromiten. *D. G. Klissurski* (Bulgarien) (36) bestätigte diese Vorstellungen anhand der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an Übergangsmetallociden sowie an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{SnO}_2$ , und *K. Kochloefl*, *M. Kraus* und *V. Bažant* (ČSSR) (85) erwähnten in diesem Zusammenhang die Dehydratisierung von sekundären Alkoholen an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In all diesen Fällen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. zwischen der Aktivierungsgenergie und der Bindungsenergie des Oberflächensauerstoffs bzw. der freien Energie für die Abgabe des Oberflächensauerstoffs. Diese Beziehung, die auch als Linear-Free-Energy-Relationship (LFER) bezeichnet wird, ist nach *V. A. Roiter*, *G. I. Golodetz* und *Y. I. Pyatnitzky* (UdSSR) (35) als Feststoffanalagon der bei organischen Homogenreaktionen gefundenen Hammett- oder Taft-Beziehung aufzufassen. Die Autoren zeigten außerdem am Beispiel der Verbrennung von  $\text{H}_2$  und Propan an Übergangsmetallociden, daß durch Wahl von Katalysatoren immer kleinerer Sauerstoff-Bindungsenergie keine unbegrenzte Aktivitätssteigerung möglich ist, sondern daß es einen optimalen Katalysator gibt, für den die Sauerstoff-Bindungsenergie etwa gleich der Hälfte der Bruttoreaktions-Enthalpie ist. Bei weiterer Verringerung der Sauerstoff-Bindungsenergie nimmt die Katalysatoraktivität wieder ab, weil nun nicht mehr die Reduktion, sondern die Oxidation des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend wird. Trägt man die Aktivität in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Bindungsenergie auf, so hat das Diagramm die bereits von *Balandin* beschriebene Vulkangestalt.

Ebenfalls aus der Sicht der Festigkeit der Katalysator-Substrat-Bindung beurteilte *R. A. Gardner* (USA) (83) die katalytische Aktivität, indem er spezielle, sich in der IR-Schwingungsfrequenz äußernde Bindungsstärken der Zwischenprodukte wertet, wie für die  $\text{H}_2$ -Verbrennung und die  $\text{H}_2$ -CO-Vereinigung gezeigt wurde.

### 4. Statistische Methoden zum Auffinden von Katalysatoren

Von besonderem praktischem Interesse mag die Arbeit von *I. I. Joffe*, *V. S. Fyodorov*, *B. Y. Gurevitch*, *M. A. Ustryah*, *I. S. Fux* und *K. M. Muhenberg* (UdSSR) (63) sein. Die Autoren verwenden die aus der Statistik bekannte Methode der Einflußgrößenrechnung zum Auffinden aktiver und selektiver Katalysatoren, z.B. für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, und erläuterten das Verfahren anhand der CO-Verbrennung an Metallociden. Hier zeigte sich, daß von 20 tabellierten physikalisch-chemischen Größen der Katalysatoren nur acht für die katalytische Aktivität signifikant sind. Diese Größen sind nach steigendem Einfluß geordnet:

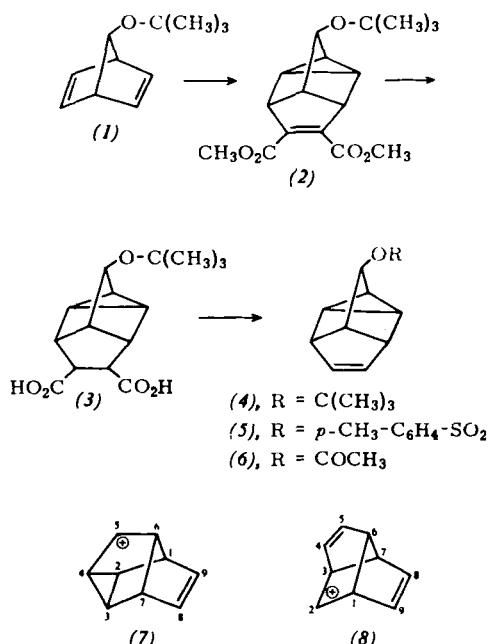
Dichte, Farbindex, Schmelzpunkt, Leerstellenvolumen, Elektronenstrukturfaktor, Suszeptibilität, d-Elektronenlückenkonzentration und Metallionisierungspotential. Anhand dieser Größen wurden einige noch nicht geprüfte Metalloxide als aussichtsreiche Katalysatoren für die CO-Verbrennung ausgewählt.

*D. A. Dowden, C. R. Schnell und G. T. Walker* (England) (62) zeigten, wie aktive und selektive Katalysatoren für komplizierte Reaktionen durch Anwendung eines Ordnungsschemas gefunden werden können, mit dem ein umfangreiches Erfahrungsmaterial berücksichtigt werden kann, z.B. Katalysatoren für das Dampf-Reformier-Versfahren bei Paraffinen.

[VB 169]

RUNDSCHAU

**Das Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]non-8-en-5-yl-Kation (7) lagert sich nicht um, wie P. von R. Schleyer und R. E. Leone fanden. Das Kation tritt bei der Solvolyse des Tosylats (5) auf, das aus 7-Norbornadienyl-tert.-butyläther (1) über die Zwischenstufen (2)–(4) gewonnen wurde. Bei der Solvolyse von [5-D]-<sup>(5)</sup> in gepufferter CH<sub>3</sub>COOH (10 % Überschuß an**



$\text{CH}_3\text{COONa}$ , 110°C, 3 Std.) wurde ausschließlich das [5-D]-Acetat (6) gefunden. Dies Ergebnis überrascht um so mehr, als man sich gut eine Umlagerung von (7) in (8) vorstellen kann und sich das entsprechende gesättigte [8-D]-Kation leicht in das [4-D]-Kation umlagert<sup>[1]</sup>. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4164 (1968) / -Kr. [Rd 913]

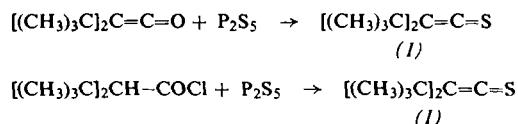
Die Zersetzung aromatischer Verbindungen im Brennpunkt eines Laserstrahls studierten R. H. Wiley und P. Veeravagu. Der Impuls ( $3,5 \pm 0,5$  J oder  $10,0 \pm 0,5$  J) eines Rubinlasers wurde mit einer Linse auf eine Fläche von etwa  $0,8 \text{ mm}^2$  in der vorher mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Probe fokussiert. Dabei wurden 1–3 mg Probe zersetzt. Die gas-chromatographische Analyse der Zersetzungprodukte ergab hauptsächlich Methan und Acetylen, daneben kleine Mengen Äthan, Äthylen, Propan, Propen, Allen, Diacetylen und Vinylacetylen, dagegen kein Butadien. Außerdem wurden in einzelnen Fällen Wasserstoff und Kohlenmonoxid nachgewiesen. Bei polycyclischen Aromaten (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Biphenyl) wurde ein niedriges Verhältnis von Methan zu Acetylen (4:85) gefunden, bei monocyclischen (Toluol, Xylool, Mesitylen) ein höheres (40:10). Mehrere Befunde deuten darauf hin, daß in der Reaktionszone plasmaähnliche Verhältnisse mit angeregten Kohlenstoffatomen herrschen, z.B. die Bildung großer Mengen Acetylen aus ganz verschiedenen Substanzen und die weitgehende Unabhängigkeit der Produktverteilung bei Zersetzung in Anwesenheit von Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff. / J. physic. Chem. 72, 2417 (1968) / -Hz. [Rd 922]

Die Übertragung von Elektronenanregungsenergie von einem komplexen Kation [Hexaharnstoffchrom(III)] auf ein Anion [Hexacyanochromat(III)] beobachteten H. Gausmann und H. L. Schläfer. Bestraht man die Verbindung  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (1) ( $\text{ur} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) mit Licht einer Wellenlänge, die praktisch nur vom Kation absorbiert wird (z.B. 436 nm), so wird die für das Anion charakteristische Phosphoreszenz bei 800–880 nm emittiert (bei ca. 77 K). Die für das Kation charakteristische Emission bei 700–760 nm ist nicht nachzuweisen. Da das Absorptionsspektrum von (1) sich von den überlagerten Spektren von  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  und  $[\text{Cr}(\text{ur})_6]\text{Cl}_3$  praktisch nicht unterscheidet, besteht in (1) nur eine sehr schwache Kopplung zwischen den beiden Chrom(III)-Zentren. In diesem Fall kann man den Weg der Elektronenanregungsenergie verfolgen: sie wird vom Kation absorbiert (angeregter Zustand, bezogen auf oktaedrische Symmetrie,  ${}^4\text{T}_{1g}$ ) und geht strahlungslos in den tiefsten angeregten Zustand des Gesamtsystems über, den  ${}^2\text{E}_g$ -Zustand des Anions, von wo aus sie als Phosphoreszenz emittiert wird. / J. chem. Physics 48, 4056 (1968) / -Hz, [Rd 923]

**Stark exotherme Lösungswärmen von Palladium in geschmolzenem Zinn** finden J. R. Guadagno und M. J. Pool; dies deutet auf die Bildung einer Verbindung auch im flüssigen Zustand. Die partielle Lösungswärme von Pd ändert sich im Konzentrationsbereich von reinem Zinn bis zur Löslichkeitsgrenze nicht meßbar (ca. 26 kcal/g-Atom Pd); sie unterscheidet sich damit nur wenig von den Bildungswärmen der bekannten festen Pd-Sn-Verbindungen  $\text{PdSn}$  ( $-28,84 \text{ kcal/g-Atom Pd}$ ),  $\text{PdSn}_2$  ( $-31,35$ ) und  $\text{PdSn}_4$  ( $-33,85$ ). Daraus kann man auf ähnliche Bindungsverhältnisse und auf eine Koordination eines Pd-Atoms mit je vier Zinn-Nachbarn auch im flüssigen Zustand schließen. Aus Dichtemessungen an einer flüssigen Legierung von 4 % Pd in Sn lässt sich abschätzen, daß ein tetraedrisches  $\text{PdSn}_4$ -Molekül einen Pd-Sn-Abstand hat, der von den in den festen intermetallischen Verbindungen gemessenen kaum verschieden ist. / J. physic. Chemistry 72, 2535 (1968) / -Hz. [Rd 924]

(1968) / 112. [Rd 924]

**Di-tert.-butylthioketen (1) und Di-tert.-butylthioketen-S-oxid (2)** wurden von *E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett* und *K. C. Brannock* dargestellt. (1) bildet sich aus Di-tert.-butylketen oder 2-tert.-Butyl-3,3-dimethylbuttersäurechlorid mit  $P_2S_5$  in Pyridin. (1), ein purpurrotes Öl, das bei 59–60 °C/6 Torr siedet, entstand in 41 bzw. 64 % Ausbeute.



(1) dimerisiert oder polymerisiert nicht, wenn es bei Zimmer-temperatur gelagert wird. Mit  $H_2O_2$  oder Monoperphthal-säure geht es in das Thioketen-S-oxid  $[(CH_3)_3Cl]_2C=C=S=O$  (2) über, farblose Kristalle vom  $F_p = 34-35^\circ C$ , dem ersten Vertreter dieser Substanzklasse. (2) ist etwa so beständig wie aromatische Thioketon-S-oxide. / J. org. Chemistry 33, 2738 (1968) / -Kr. [Rd 914]

[1] P. K. Freeman u. D. M. Balls, Tetrahedron Letters 1967, 437.