

Isenthalpe des Gemischheizwertes in je einem Punkte, von dem aus die isentrop angenommene Entspannung vor sich geht. Der Schnittpunkt dieser Isentropie mit der Entspannungsisonbare (z. B. 1 bar) liefert die in kinetische Energie überführbare Enthalpiedifferenz, woraus die Ausströmgeschwindigkeit der Verbrennungsgase aus der Düse der zweiten Brennkammer berechnet werden kann. Für ein Gemisch Bor + Luft,  $\lambda = 1.1^{[3]}$ , beträgt die Ausströmgeschwindigkeit für das Entspannungsverhältnis 20:1 1893 m/s, die Brennkammertemperatur ( $P = 20$  bar) 2717°K und die Entspannungstemperatur (20:1) 2070°K.

[Seminar für Raumfahrttechnik, am 14. Januar 1971 in der Techn. Universität München] [VB 283]

[1] I. Husmann, Diplomarbeit, Technische Universität München 1969.

[2] K. Schadow, AJAAJ 7, 1870 (1969).

[3]  $\lambda$  = Oxidatorverhältnis.

Moleküle oder negative Ionen, die dann entweder direkt oder nach Zersetzung in Radikale die Reaktionsprodukte bilden. In den einzelnen Verbindungsklassen findet man unterschiedliche Mechanismen. Manche ähneln denen der Pyrolyse, andere der Photolyse oder den Vorgängen im Massenspektrometer, wieder andere haben keinerlei Ähnlichkeit mit bekannten Mechanismen.

Die Umsetzungen organischer Moleküle im Plasma bieten interessante präparative Möglichkeiten. Mehrere Verfahren wurden im Laboratoriumsmaßstab ausgearbeitet; eine Übertragung in den technischen Maßstab ist durchaus möglich.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 22. Januar 1971 in Tübingen] [VB 284]

## Neue Sulfide der Metalle

Von Welf Bronger<sup>[1]</sup>

### Organische Reaktionen im Plasma von Glimmentladungen

Von Harald Suhr<sup>[2]</sup>

Wenn Elektronen mit einer Energie von einigen eV auf organische Moleküle treffen, so werden diese teilweise verändert, und es können Umlagerungen, Fragmentierungen oder bei höheren Drucken auch bimolekulare Prozesse auftreten. Diese Vorgänge sind zum Teil lange bekannt, waren aber präparativ ungeeignet, weil bei den bisherigen Untersuchungen die Substanzen weitgehend zerstört wurden unter Bildung von niedrigmolekularen Gasen und von Teer. Es wurde jetzt ein Verfahren ausgearbeitet, das Elektronenstoßprozesse präparativ ausnutzt. Die Versuchsanordnung ähnelt einer Vakuumdestillation, bei der im Dampfraum durch Hochspannung oder Hochfrequenz eine Glimmentladung erzeugt wird. Einfache Laboratoriumsanordnungen (mit etwa 100 Watt) liefern pro kWh 0.1–1 mol Reaktionsprodukt.

Eine Reihe von Reaktionen verlaufen im Plasma besonders gut. Sie wurden zunächst an den Grundkörpern ausgearbeitet, lassen sich aber auch auf substituierte Verbindungen übertragen. Hohe Ausbeuten liefert die dehydrierende Dimerisierung, etwa vom Benzol zum Biphenyl oder von Methylaromataten zu 1,2-Diaryläthanen. Ebenso zählen Umlagerungsreaktionen von Alkyl-aryl-äthern und *N,N*-Dialkyylanilinen zu Alkylphenolen bzw. *N*-Alkylalkylanilinen und *cis-trans*-Isomerisierungen zu den bevorzugten Plasmareaktionen. Bei den Eliminierungen verlaufen in besonders guten Ausbeuten Decarbonylierungen, z. B. vom Benzophenon zum Biphenyl, vom Campher zum Trimethylbicyclohexan oder von Naphtholen zu Indenen, sowie Decarboxylierungen von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden zu Kohlenwasserstoffen. Dehydrierungen unter Ringschluß, z. B. die Reaktion vom Diphenylamin zum Carbazol oder vom Hydroxybiphenyl zum Dibenzofuran bieten andere interessante Anwendungsmöglichkeiten der Plasmachemie.

Plasmareaktionen verlaufen vorwiegend radikalisch. Die Elektronen übertragen die Energie des äußeren Feldes auf die Moleküle. So entstehen angeregte Moleküle, ionisierte

Wenn man die binären Metallsulfide in ihrer Anordnung nach dem Periodensystem betrachtet, so fällt auf, daß an den Nahtstellen bezüglich des Einschubs der Übergangsmetalle stark ausgeprägte Eigenschaftsänderungen auftreten. Der strukturelle Aufbau läßt dies besonders deutlich erkennen: So kristallisieren Sulfide von Metallen, die leere oder vollständig aufgefüllte d-Niveaus haben – abgeschwächt gilt das auch noch für Metalle mit einer Halbbeisetzung – in salzartigen Strukturtypen, Sulfide von Metallen mit teilweise aufgefüllten d-Schalen dagegen in Strukturordnungen, die Metall-Metall-Wechselwirkungen erkennen lassen. In diesem Zusammenhang schienen Synthesen und Untersuchungen zur Struktur von solchen Sulfiden interessant, die als ternäre Verbindungen sowohl ein Hauptgruppen- als auch ein Übergangsmetall enthalten.

Die Darstellung von Sulfiden mit schweren Alkalimetallen einerseits und d-Elementen andererseits gelang über Schmelzreaktionen in einer Inertgasatmosphäre. Als Ausgang dienten Gemenge aus Alkalimetallcarbonaten oder -sulfiden, Übergangsmetall und Schwefel. Folgende Phasen konnten synthetisiert werden:

$K_2Mn_3S_4$	$KFeS_2$	$Rb_2Co_3S_4$	$K_2Ni_3S_4$
$Rb_2Mn_3S_4$	$RbFeS_2$	$Cs_2Co_3S_4$	$Rb_2Ni_3S_4$
$Cs_2Mn_3S_4$	$CsFeS_2$		$Cs_2Ni_3S_4$
			$K_2Pd_3S_4$
			$Rb_2Pd_3S_4$
			$Cs_2Pd_3S_4$
			$K_2PtS_2$

Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen ergaben für die Ferrate einen Aufbau, der durch Kantenverknüpfungen der die Eisenatome umgebenden Schwefeltetraeder<sup>[1, 2]</sup> zu Ketten charakterisiert ist. Bei den Manganaten und Cobaltaten sind die entsprechenden Schwefel-

[1] Prof. Dr. W. Bronger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Templergraben 55

[2] J. W. Boon u. C. H. Mac Gillary, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).

[3] W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 225 (1968).

[4] W. Bronger, Angew. Chem. 78, 113 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 134 (1966).

[5] W. Bronger u. P. Böttcher, unveröffentlicht.

[6] W. Bronger u. O. Günther, unveröffentlicht.

[\*] Prof. Dr. H. Suhr  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33