

Für die Herstellung der Mikrosondendiagramme möchten wir dem Forschungsinstitut Berlin der Firma Robert Bosch GmbH, insbesondere Herrn Dr. A. ILLENBERGER unseren Dank aussprechen.

Eingegangen am 15. August und 4. September 1968

[1] STEIN, W.: Naturwissenschaften 45, 459 (1958). — [2] LEIBSLE, H., H. REBER, W. HERRMANN u. E. ZEHENDER: Bosch Techn. Berichte 2, 159 (1968).

## Beobachtungen an Lösungen von Gasen in Wasser

W. SCHRÖDER

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein

Die Löslichkeit einiger Gase ( $\text{CH}_4$ ;  $\text{N}_2$ ;  $\text{O}_2$ ; Ar) in Wasser wurde mit Hilfe einer Autoklav-Apparatur gemessen. Dabei wurde die von WIEBE und GADDY [1] beschriebene Versuchsanordnung geringfügig abgeändert: In einem thermostatierten Autoklav wurde Wasser mit Gas bei einem Druck  $P$  gesättigt.  $P$  wurde in den Grenzen 10 und 70 atm variiert. Für eine Messung wurden, je nach gelöster Gasmenge, 500 bis 1000  $\text{cm}^3$  Wasser aus dem Autoklav entspannt. Die Meßwerte waren gut reproduzierbar ( $\pm 1,5\%$ ).

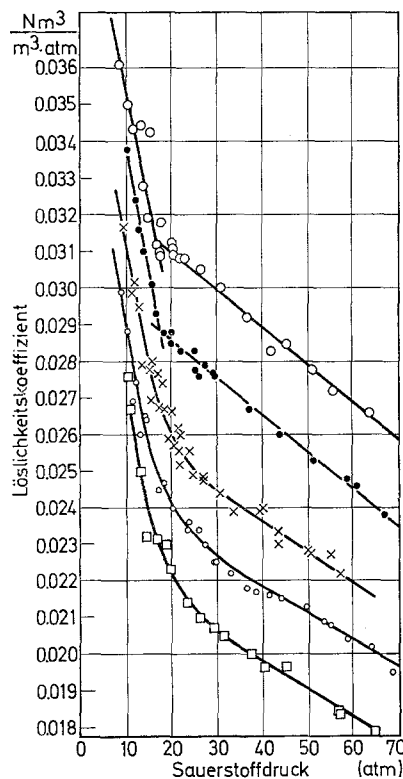


Fig. 1. Löslichkeits-Isothermen im System Wasser-Sauerstoff:  $\circ$  25 °C;  $\bullet$  30 °C;  $\times$  40 °C;  $\square$  70 °C

Die Ergebnisse wurden auf die Dimension des Bunsenschen Löslichkeits-Koeffizienten  $\alpha$  umgerechnet ( $\text{Nm}^3$  Gas/ $\text{m}^3$  Wasser · Gasdruck; Gasdruck in atm). Stellt man die nach dieser Methode bestimmten  $\alpha$ -Werte als Funktion des Gasdruckes bei konstanter Temperatur dar, so findet man, daß  $\alpha$  abweichend vom Henryschen Gesetz deutlich vom Druck abhängt.

Besonders bemerkenswert ist, daß unterhalb einer individuellen Temperatur  $\vartheta$  mehrere Druckbereiche existieren, die sich durch stark unterschiedliches Verhalten des  $\alpha$ -Wertes auszeichnen. Im Rahmen dieser Untersuchung sind interessant:

1.  $P < 18$  atm: starke Druckabhängigkeit von  $\alpha$ .
2.  $P > 18$  atm: schwächere Druckabhängigkeit von  $\alpha$ .

Der Übergang von 1 nach 2 erfolgt knickartig. Der Knick verschwindet bei der Temperatur  $\vartheta$ . Der Zahlenwert von  $\vartheta$

wird vom gelösten Gas bestimmt. Der Druck am Knickpunkt hängt nur geringfügig vom Gas ab.

In Fig. 1 sind Meßergebnisse mit Sauerstoff graphisch dargestellt. Die Isothermen bei 25 und 30 °C zeigen den knickartigen Übergang von Bereich 1 in den Bereich 2, bei 40 °C ist der Knick verschwunden, so daß sich die beiden Bereiche nicht mehr exakt trennen lassen.  $\vartheta_{02}$  liegt also zwischen 30 und 40 °C; (in der Tabelle ist das arithmetische Mittel gleich  $\vartheta_{02} = 35$  °C gesetzt).

Tabelle

Gas	$\vartheta$ [°C]
$\text{CH}_4$	75
$\text{N}_2$	45
$\text{O}_2$	35
Ar	10

Eingegangen am 2. September 1968

[1] WIEBE, R., V. L. GADDY, and C. HEINS: Ind. Engng. Chem. 24, 7, 823/825 (1932).

## Einige Strukturdaten metallischer Phasen

13. Mitteilung

K. SCHUBERT, S. BHAN, T. K. BISWAS, K. FRANK und P. K. PANDAY

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, Stuttgart

In messing-artigen Mischungen kommt der Einfluß der äußeren Elektronen auf die Bindung in einfacher Weise zum Ausdruck. Folgende Kristallstrukturen wurden bestimmt.

$\text{Pt}_3\text{In}(\text{Cu}_3\text{Au-Typ})$ ,  $a = 3,99 \text{ \AA}$

$\text{ZrPt}_{3+}(\text{Cu}_3\text{Au-Typ})$ ,  $a = 3,99 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_{82}\text{Sb}_{18}(\text{Cu}_3\text{Au-Typ})$ ,  $a = 3,99 \text{ \AA}$

$\text{Pd}_3\text{Ti}(\text{h})(\text{TiAl}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 4,146 \text{ \AA}$   $c = 7,497 \text{ \AA}$

$\text{Pd}_3\text{Ti}(\text{r})(\text{ZrAl}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 4,117 \text{ \AA}$   $c = 15,274 \text{ \AA}$

$\text{Pd}_3\text{Ti}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}$ ,  $D_{2d}^{14}I4/mmm$   $a = 4,072 \text{ \AA}$   $c = 6 \times 3,884 \text{ \AA}$

$2\text{Pd}(\text{b}), 0,0,5$   $8\text{Pd}(\text{g}), 0,5,08$   $4\text{Pd}(\text{e}), 0,0,67$   $4\text{Pd}(\text{d}), 0,5,25$   
 $2\text{Ti}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}(\text{a}), 0,0,0$   $4\text{Ti}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}(\text{e}), 0,0,16$

$\text{Pd}_{75}\text{Pb}_5\text{Bi}_{20}(\text{r})(\text{Pd}_3\text{Ti}_{2/3}\text{Pb}_{1/3}\text{-Typ})$ ,  $a = 4,037 \text{ \AA}$   $c = 6 \times 4,111 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_3\text{Sb}(\text{ZrAl}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 3,94 \text{ \AA}$   $c = 4 \times 4,24 \text{ \AA}$

$\text{Pd}_3\text{Bi}(\text{Pd}_3\text{Bi-Typ})$ ,  $D_{2h}^5Pmma$   $a = 9,393 \text{ \AA}$   $b = 5,752 \text{ \AA}$

$c = 4,954 \text{ \AA}$

$2\text{Pd}(\text{e}), 25,0,165$   $4\text{Pd}(\text{g}), 0,248,0$   $4\text{Pd}(\text{k}), 25,252,668$

$2\text{Pd}(\text{d}), 0,5,5$   $2\text{Bi}(\text{f}), 25,5,165$   $2\text{Bi}(\text{c}), 0,0,5$

$\text{Pt}_2\text{Ga}(\text{h})(\text{SrPb}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 3,93 \text{ \AA}$   $c = 3,79 \text{ \AA}$

$\text{Ni}_3\text{Ga}_3(\text{Pt}_3\text{Ga}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 7,53 \text{ \AA}$   $b = 6,72 \text{ \AA}$   $c = 3,77 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_2\text{In}(\text{Pt}_3\text{Ga}_3\text{-Typ})$ ,  $a = 8,18 \text{ \AA}$   $b = 7,81 \text{ \AA}$   $c = 4,09 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_2\text{Ga}(\text{r})(\text{Pt}_3\text{Ga}(\text{r})\text{-Typ})$   $D_{2h}^5Pmma$ ,  $a = 16,420 \text{ \AA}$

$b = 3,919 \text{ \AA}$   $c = 5,473 \text{ \AA}$

$4\text{Pt}(\text{i}), 0,78,0,77$   $2\text{Pt}(\text{e}), 25,0,25$   $2\text{Pt}(\text{d}), 0,5,5$

$4\text{Pt}(\text{j}), 167,5,00$   $4\text{Pt}(\text{j}), 167,5,50$   $2\text{Ga}(\text{b}), 0,5,0$

$4\text{Ga}(\text{i}), 0,95,0,275$   $2\text{Ga}(\text{e}), 25,0,75$

$\text{Pd}_2\text{Ti}(\text{Ni}_2\text{Si-Typ})$ , (Pd-Seite)  $a = 8,368 \text{ \AA}$   $b = 5,719 \text{ \AA}$

$c = 4,228 \text{ \AA}$ , (Ti-Seite)  $a = 8,424 \text{ \AA}$   $b = 5,720 \text{ \AA}$

$c = 4,204 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_3\text{Ti}_2(\text{Pt}_3\text{Ti}_2\text{-Typ})$ ,  $D_{3d}^2P\bar{3}1c$ ,  $a = 5,645 \text{ \AA}$   $c = 13,851 \text{ \AA}$

$12\text{Pt}(\text{i}), 1667,333,0875$   $2\text{Ti}(\text{a}), 0,0,25$   $2\text{Ti}(\text{c}), 333,667,25$

$4\text{Ti}(\text{f}), 333,667,9087$

$\text{Pt}_{3+}\text{In}_2(\text{Pt}_3\text{Ti}_2\text{-Typ})$ ,  $a = 5,575 \text{ \AA}$   $c = 13,657 \text{ \AA}$

$\text{Pd}_{13}\text{Ti}_9(\text{Pd}_{13}\text{Ti}_9\text{-Typ})$ ,  $D_{3d}^2P\bar{3}m1$   $a = 8,958 \text{ \AA}$   $c = 5,623 \text{ \AA}$

$1\text{Pd}(\text{a}), 0,0,0$   $3\text{Pd}(\text{e}), 5,0,0$   $3\text{Pd}(\text{f}), 5,0,5$   $6\text{Pd}(\text{i}), 172,828,75$

$1\text{Ti}(\text{b}), 0,0,5$   $2\text{Ti}(\text{d}), 333,667,75$   $6\text{Ti}(\text{i}), 202,798,25$

$\text{Co}_6\text{GaGe}_3(\text{Pd}_{13}\text{Ti}_9\text{-Typ})$ ,  $a = 7,83 \text{ \AA}$   $c = 4,96 \text{ \AA}$

$\text{Fe}_3\text{Ge}_2(\text{r})(\text{Pd}_{13}\text{Ti}_9\text{-Typ})$ ,  $a = 7,96 \text{ \AA}$   $c = 4,99 \text{ \AA}$

$\text{Au}_{50}\text{In}_{27}\text{Sn}_{13}(\text{TiJ-Typ}, Cmc21)$   $a = 3,60 \text{ \AA}$   $b = 10,49 \text{ \AA}$

$c = 4,28 \text{ \AA}$

$\text{Pt}_2\text{Bi}_3(\text{h})(\text{NiAs-Typ})$ ,  $a = 4,13 \text{ \AA}$   $c = 5,58 \text{ \AA}$

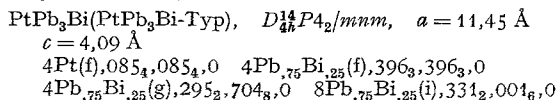
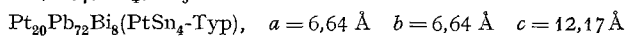
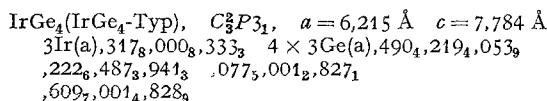
$\text{PdTi}_2(\text{CuAl}_2\text{-Typ})$ ,  $a = 6,707 \text{ \AA}$   $c = 5,743 \text{ \AA}$

$\text{PtTi}_2(\text{CuAl}_2\text{-Typ})$ ,  $a = 6,822 \text{ \AA}$   $c = 5,563 \text{ \AA}$

$\text{PtBi}_2(\text{h}_2)(\text{PtBi}_2\text{-Typ})$ ,  $C_{2h}^2P\bar{3}$ ,  $a = 6,57 \text{ \AA}$   $c = 6,16 \text{ \AA}$

$1\text{Pt}(\text{a}), 0,0,0$   $2\text{Pt}(\text{d}), 333,667,920$   $6\text{Bi}(\text{g}), 0,50,365,260$

$\text{Pt}_{30}\text{Ti}_{57,5}\text{Pb}_{12,5}(\text{Ru}_3\text{Sn}_7\text{-Typ})$ ,  $a = 9,68 \text{ \AA}$



Das gesamte Erfahrungsmaterial über messing-artige Strukturen läßt sich, wie später gezeigt werden soll, deuten durch Annahmen über die Ortskorrelation [1] der Valenzelektronen und der äußeren Rumpfelektronen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte dankenswerterweise diese Untersuchungen.

Eingegangen am 12. August 1968

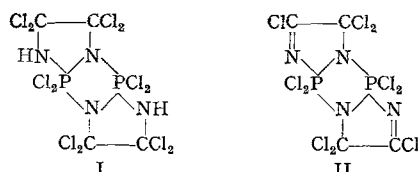
[1] SCHUBERT, K.: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York: Springer 1964.

## Ringsysteme mit Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff im Ring

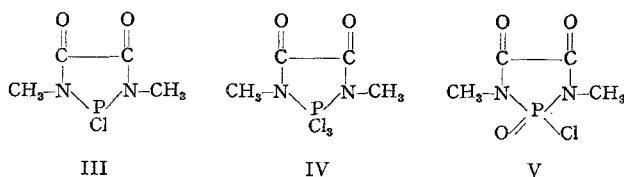
MARGOT BECKE-GOEHRING und MANFRED R. WOLF

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

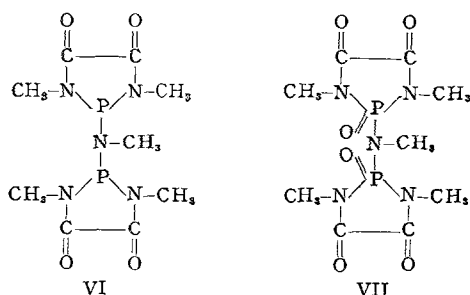
Heterocyclen mit Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff im Ring sind bekannt [1]. Durch Umsetzung von Oxamid mit  $\text{PCl}_5$  ist uns nun die Synthese neuer Verbindungen dieser Klasse gelungen, die Phosphor der Koordinationszahl 5 enthalten und aus miteinander verknüpften fünf- und viergliedrigen Ringen bestehen (I und II). Die Signale der  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanz liegen bei  $\delta = +55 \text{ ppm}$  für I bzw.  $\delta = +48 \text{ ppm}$  für II [2].



Bei der Reaktion von N, N'-Dimethyloxamid mit  $\text{PCl}_3$  entsteht der fünfgliedrige Heterocyclus III mit  $\delta = -124 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektrum. Chloriert man III, so entsteht intermediär IV ( $\delta = +69 \text{ ppm}$ ). Eine intermolekulare Reaktion der  $\text{PCl}_3$ -Gruppen mit den Carbonylgruppen führt zu V ( $\delta = -8 \text{ ppm}$  im  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektrum).

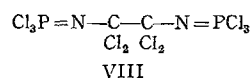


Setzt man III bzw. V mit Heptamethyldisilazan um, so erhält man VI bzw. VII mit  $\delta = -81 \text{ ppm}$  und  $-12.5 \text{ ppm}$ .



Interessant ist, daß die Reaktion von Rubeanwasserstoff mit  $\text{PCl}_3$  nicht analog der des Oxamids verläuft. Es entsteht

kein Fünfring, sondern es findet eine Kirsanov-Reaktion [3] zu VIII statt ( $\delta = +18 \text{ ppm}$ ).



Eingegangen am 14. Oktober 1968

[1] SCHEWTSCHENKO, V. I., V. I. STADNIK u. A. V. KIRSANOV: Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk SSSR, Otd. Obsch. i Tekhn. Khim. 1965, 272 (russ.); ref. C. A. 64, 5071 h. — SCHERER, O. J., u. J. WOKULAT: Z. Naturforsch. 22b, 474 (1967). — [2] Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind bezogen auf 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . — [3] KIRSANOV, A. V.: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR (Abt. chem. Wissenschaften) 1950, 426. — KIRSANOV, A. V.: J. allg. Chem. (russ.) 22, 1346 (1952); ref. C. A. 1956, 1242. — KIRSANOV, A. V.: Nachr. Akad. Wiss. UdSSR (Abt. chem. Wissenschaften) 1954, 646.

## N-Sulfinylphosphinimine

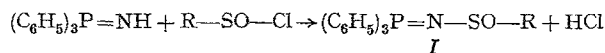
A. SENNING

Chemisches Institut der Universität Aarhus, Dänemark

P. KELLY

Chemisches Institut der Universität Newcastle, England

Über die Chemie der Verbindungen, die die Gruppierung  $-\text{P}=\text{N}-\text{S}-$  enthalten, ist mit Ausnahme der N-Sulfonylphosphinimine nur wenig bekannt [1]. So sind z. B. die N-Sulfinylphosphinimine (I) unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. I interessierten im Rahmen unserer Arbeiten über Sulfinsäure-Derivate als potentielle Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Sulfinnitrile  $\text{R}-\text{S}=\text{N}$ . Ia ( $\text{R} = \text{CCl}_3$ ; F: 141–143 °C; gef. C, 51,73; H, 3,45; Cl, 23,16; N, 3,20; P, 6,95; ber. C, 51,53; H, 3,42; Cl, 24,02; N, 3,17; P, 7,00) und Ib ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; F: 178–183 °C; gef. C, 69,99; H, 5,93; N, 3,44; ber. C, 72,26; H, 5,34; N, 3,37) wurden in einfacher Weise aus Triphenylphosphinimin, Triäthylamin und den entsprechenden Sulfinylchloriden in 46 bzw. 14% Ausbeute erhalten.



Die IR-Spektren von I enthalten die erwarteten Banden bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P}=\text{N}}$ ) und  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S}=\text{O}}$ ).

Die Pyrolyse von Ia bei 185 °C und 10 mm Vakuum liefert neben Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphiniminohydrochlorid Spuren der Bis-(trichlormethyl)-polysulfide  $\text{CCl}_3-\text{S}_n-\text{CCl}_3$  ( $n = 2-8$ ), die massenspektrometrisch nachgewiesen wurden.

Eingegangen am 19. August 1968

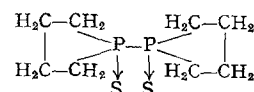
[1] Vgl. SINGH, G., u. H. ZIMMER: Organometal. Chem. Rev. 2, 279 (1967).

## Structure of Bis(tetramethylene) Diphosphine Disulphide

J. D. LEE and G. W. GOODACRE

Chemistry Department, University of Technology, Loughborough, Leics., England

A novel synthesis of heterocyclic phosphorus compounds has been described by the reaction of  $\alpha, \omega$ -di Grignard reagents with thiophosphoryl chloride [1]. Such heterocyclic compounds are useful intermediates in the synthesis of compounds containing  $\text{R}_2\text{P}$ - and  $\text{R}_2\text{P}$ -groups. The structure of one of these, bis(tetramethylene) diphosphine disulphide



is based on analysis, its conversion to cyclo tetramethylene trifluorophosphorane by antimony trifluoride [1] and on vibrational spectroscopic data [2]. Crystallographic information on compounds containing a direct P-P linkage is scarce [3]. The only X-ray structures of diphosphine disulphides are