

Zur Kenntnis der Infrarotspektren einiger analoger Methylbleisulfinate, -sulfonate und -sulfate

Von U. STAHLBERG, R. GELIUS und R. MÜLLER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die IR-Spektren von verschiedenen Methylbleisulfinen, -sulfonaten und -sulfaten sowie von Bleimethansulfonat und Bleimethansulfinat wurden aufgenommen und die wichtigsten Banden zugeordnet. In allen Fällen sind den Spektren Hinweise für den salzartigen Charakter der Verbindungen zu entnehmen.

Summary

The IR spectra of several methyllead sulfinates, sulfonates and sulfates and of lead methanesulfonate and lead methanesulfinate have been investigated. Assignments are given. The spectra supply evidence for the ionic constitution of the methyllead compounds.

Kürzlich wurde über die Umsetzung von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid mit Bleitetraalkylen berichtet¹⁾²⁾³⁾. Aus Tetramethylblei entstehen hierbei in einer Einschleppungsreaktion Alkylbleisulfinate bzw. -sulfonate der Typen $(\text{CH}_3)_3\text{PbX}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PbX}_2$ ($\text{X} = \text{O}_2\text{SCH}_3, \text{O}_3\text{SCH}_3$), wasserlösliche Substanzen von salzartigem Charakter.

Wir haben nun die IR-Spektren einiger Methylbleisulfinate und -sulfonate im Bereich $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und ausgewertet. In die Untersuchungen wurden auch die analogen Methylbleisulfate sowie Bleimethansulfinat und Bleimethansulfonat einbezogen.

Die Absorptionen der Gruppen $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ sind vor allem durch die Arbeiten von AMBERGER und HÖNIGSCHMID-GROSSICH⁴⁾ sowie FREIDLINE und TOBIAS⁵⁾ bekannt geworden. Zuordnungen für die IR-Banden von Sulfat-, Sulfonat- und Sulfinat-Anionen

1) R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 22 (1967).

2) R. GELIUS u. R. MÜLLER, Chem. Techn. **18**, 371 (1966).

3) R. GELIUS u. R. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 42 (1967).

4) E. AMBERGER u. R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Chem. Ber. **98**, 3795 (1965).

5) C. E. FREIDLINE u. R. S. TOBIAS, Inorg. Chem. [Washington] **5**, 354 (1966).

wurden von SCHMIDT⁶⁾, SIMON und KRIEGSMANN⁷⁾, DETONI und HADŽI⁹⁾ sowie zusammenfassend bei COLTHUP, DALY und WIBERLEY¹⁰⁾ gegeben.

Unter Verwendung dieser Literaturangaben prüften wir vor allem, ob den Spektren der genannten Methylbleisalze Hinweise auf ihre salzartige Konstitution oder aber die nichtionische Bindung der CH_3SO_3^- - bzw. CH_3SO_2^- -Gruppen an Pb bzw. die Methylbleireste zu entnehmen sind.

Für die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SbSO}_4$ wurde von CLARK und GOEL¹¹⁾ weitgehend nicht-ionische Bindung des Sulfatrestes gefunden. HUBER und PADBERG¹²⁾, die unabhängig von uns die IR-Spektren einiger niederer Dialkylblei-bis-(alkansulfinate) untersuchten, faßten diese Verbindungen als höhere ketten- oder ringförmig gebaute Koordinationspolymere auf.

Zuordnung der Spektren

Dimethylblei- und Trimethylblei-Gruppierungen

In den Spektren von $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SO}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{PbSO}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_3\text{SCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ finden sich die Absorptionen der $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ - und $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ -Gruppierungen. Ihre Abtrennung ist verhältnismäßig einfach möglich durch Vergleich mit den entsprechenden Methylbleihalogeniden⁴⁾⁵⁾. Im Bereich der CH-Valenzschwingungen und auch bei $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ kann eine vollständige Differenzierung zwischen $\text{CH}_3(-\text{S})$ und $\text{CH}_3(-\text{Pb})$ nicht durchgeführt werden.

Charakteristisch für die Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ sind starke bzw. mittelstarke Banden bei $490-500 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}} \text{PbC}_3$), $785-810 \text{ cm}^{-1}$ [$\rho(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$] und $1160-1200 \text{ cm}^{-1}$, für die Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$ bei $850-870 \text{ cm}^{-1}$ [$\rho(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$] und $1170-1230 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungen im Bereich $1160-1230 \text{ cm}^{-1}$ werden auf $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ zurückzuführen sein¹³⁾. Ähnliche Frequenzlagen für $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ wurden für an Sn¹³⁾¹⁴⁾, Ge¹³⁾ und Al¹⁵⁾ gebundene Methylreste publiziert.

$\nu_{\text{s}} \text{PbC}_3$ ist für ebenen Bau eines $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ -Ions inaktiv. Sie wird auch in den IR-Spektren der von uns untersuchten festen Substanzen nicht beobachtet, erscheint aber im RAMAN-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ als starke Linie bei 466 cm^{-1} . Das Nichterscheinen von $\nu_{\text{s}} \text{PbC}_3$ in Infrarotabsorption ist allerdings nicht unbedingt ein Beweis für den planaren

⁶⁾ W. SCHMIDT, Dissertation Techn. Universität Dresden 1962.

⁷⁾ A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Chem. Ber. **89**, 1718 (1956).

⁸⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN u. H. DUTZ, Chem. Ber. **89**, 1990 (1956).

⁹⁾ S. DETONI u. D. HADŽI, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3163.

¹⁰⁾ N. B. COLTHUP, L. H. DALY u. S. E. WIBERLEY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 291 ff., New York u. London 1964.

¹¹⁾ H. C. CLARK u. R. G. GOEL, Inorg. Chem. [Washington] **5**, 998 (1966).

¹²⁾ F. HUBER u. F.-J. PADBERG, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 1 (1967). Herrn Priv.-Doz. Dr. HUBER, Aachen, sei für die freundliche Überlassung des Manuskriptes der Publikation auch an dieser Stelle bestens gedankt.

¹³⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 82 (1950).

¹⁴⁾ H. KRIEGSMANN u. S. PISCHTSCHAN, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 212 (1961).

¹⁵⁾ G. E. COATES u. R. N. MUKHERJEE, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1295.

Bau des PbC_3 -Gerüsts⁴); daher können etwaige kovalente Bindungsanteile zu den Sulfat-, Sulfonat- und Sulfinatresten nicht völlig ausgeschlossen werden.

Tabelle 1
IR-Absorptionsbanden der Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SO}_4$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PbSO}_4$

$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SO}_4$		$(\text{CH}_3)_2\text{PbSO}_4$		Zuordnung
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	
499	mst	593	m	$\nu_{\text{as}}\text{PbC}_3$
599	m	602	m	
631	m, b	617	m	} $\delta \text{SO}_4'$
		635	m	
		657	m	
803	st	850	m	$\rho (\text{CH}_3)_3(\text{Pb})$
966	m	957	s	} $\nu_{\text{s}} \text{SO}_4''$
974	m			
1027	ssst	995	s	} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4'$
1051	st	1051	st	
1100	st	1076	st	
1144	mst	1121	m	} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4'' ? +$
1163	mst			
1181	ss ?			} $\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)_2(\text{Pb})$
		1169	ss, Sch	
		1186	ss, Sch	
		1209	s	
		1229	m	
		1401	s	} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
1411	m	1411	ss	
2930	s	~2930	ss	} $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3(\text{Pb}) +$
3029	ss	?		

Intensitäten: ss sehr schwach, s schwach, m mittel, mst mittelstark, st stark, sst sehr stark, b breit, Sch Schulter.

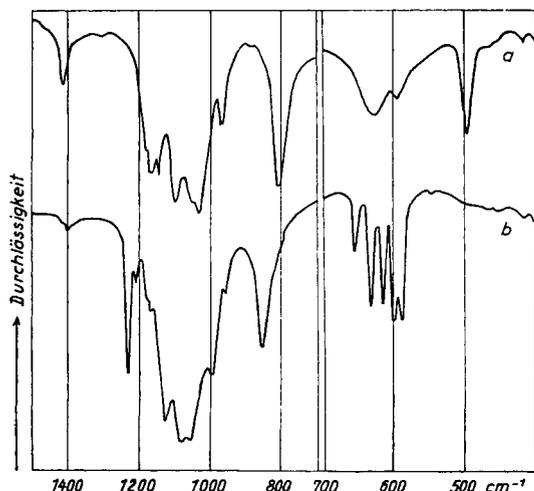


Abb. 1. IR-Spektren von Bis-(tri-methylblei)-sulfat (a) und Dimethylbleisulfat (b)

Einzelheiten der Zuordnung sind den Tab. 1, 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle 2

IR-Absorptionsbanden der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_3\text{SCH}_3$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$ und $\text{Pb}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$

$(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_3\text{SCH}_3$ cm ⁻¹		$(\text{CH}_3)_2\text{Pb}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$ cm ⁻¹		$\text{Pb}(\text{O}_3\text{SCH}_3)_2$ cm ⁻¹		Zuordnung
	I		I		I	
494	st					$\nu_{\text{as}} \text{PbO}_2$
521	st	527	st	515	st	} $\delta_{\text{S}} \text{SO}_4' +$ $\delta_{\text{as}} \text{SO}_4'$
533	st			529	mst	
545	st					} $\nu \text{C-S}$
552	st	550	st	559	mst	
564	st	561	st	569	Sch	} $\rho (\text{CH}_3)_2(\text{Pb})$
782	st	782	st	782	st	
801	st					} $\rho (\text{CH}_3)_2(\text{Pb})$
~820	Sch					
		857	st			} $\rho \text{CH}_3(-\text{S}) ?$
		872	mst			
966	m	980	m	971	m	} $\nu_{\text{S}} \text{SO}_4'$
982	ss			985	s	
1035	st	1039	sst	1026	st	} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4'$
				1048	st	
1113	st	1113	sst	1097	sst	} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4'$
1126	Sch					
1136	Sch			1145	st	} $\delta_{\text{S}} (\text{CH}_3)_2(\text{Pb})$
		1171	m			
1161	m					} $\delta_{\text{S}} (\text{CH}_3)_2(\text{Pb})$
1174	s					
1195	ss					} $\nu_{\text{as}} \text{SO}_4'$
				1180	Sch	
1234	st			1246	Sch	} $\delta_{\text{S}} \text{CH}_3(-\text{S})$
1252	st	1246	st	1252	st	
1331	s	1329	s	1331	s	} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
1346	s	1342	s	1351	s	
1402	ss	1402	s			} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S})$
1422	s	1432	s			
				1419	s	} $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3(\text{Pb}) +$ $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
				1431	s	
2787	ss	2858	ss	2858	ss	} $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$
2934	s	2940	ss	2934	s	
		2956	ss	~2950	Sch	} $\nu_{\text{S}} \text{CH}_3(\text{Pb}) +$ $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
3019	ss	3023	s	3013	m	
3029	s	3068	s	3023	s	} $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
				3037	s	

Sulfat-, Sulfonat- und Sulfinat-Gruppen

Bei Bis-(trimethylblei)-sulfat und Dimethylbleisulfat liegen die höchsten Frequenzen, die auf die SO_4 -Gruppe zurückzuführen sind, im Bereich von etwa 1000—1160 cm^{-1} . Es muß daher auf weitgehend ionischen Aufbau der Verbindungen geschlossen werden und die Aufspaltung vor allem bei den entarteten Schwingungen durch das Kristallfeld verursacht sein. Dagegen haben CLARK und GOEL¹¹⁾ für kovalent gebundenes SO_4 im $(\text{CH}_3)_3\text{SbSO}_4$ $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ bei 1285 und 950 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ bei 1145 und 825 cm^{-1}

als starke Banden gefunden. Das Fehlen des Bindungsausgleiches ist aus dem IR-Spektrum also eindeutig feststellbar.

Auch bei den Sulfonaten ist die Lage von $\nu_{as} \text{SO}_3'$ mit der Annahme einer Ionenbeziehung gut vereinbar.

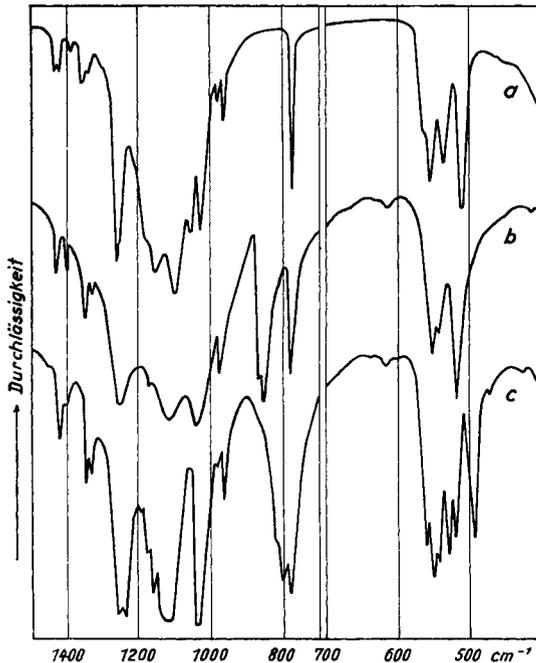


Abb. 2. IR-Spektren von Blei(II)-methansulfonat (a), Dimethylblei-bis-(methansulfonat) (b) und Trimethylbleimethansulfonat (c)

Nach SIMON und KRIEGSMANN⁷⁾⁸⁾ absorbieren Lithium- und Kaliumsalze von Methan- und Äthansulfonsäure zwischen 525 und 580 (δSO), 750 und 790 (νCS), 1040 und 1065 sowie 1175 und 1240 cm^{-1} (νSO). COLTHUP, DALY und WIBERLEY¹⁰⁾ führen allgemein für Salze von Sulfonsäuren Absorptionen von 1230–1120 ($\nu_{as} \text{SO}_3'$) und 1080–1025 cm^{-1} ($\nu_s \text{SO}_3'$) auf.

Bei den von uns untersuchten Substanzen liegen entsprechende Schwingungen in den angegebenen Frequenzbereichen. Es ist allerdings zu beachten, daß ähnlich wie bei PbSO_4 ⁶⁾ auch bei den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{SO}_4$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PbSO}_4$ durch Aufhebung der Entartung von ν_e und $\delta_e \text{SO}_3'$ unter der Wirkung der site-Symmetrie eine Bandenaufspaltung eintritt. Außerdem wird die Zahl der Absorptionen dadurch weiter vermehrt, daß an sich die Auswahlregeln für die Korrelationsgruppe anzuwenden sind. Die Bandenaufspaltungen durch beide Effekte betragen bis zu 150 cm^{-1} (Tab. 2).

Für Dialkylbleialkansulfinate und Diarylbleiarylsulfinate diskutieren HUBER und PADBERG¹²⁾ auf Grund der verhältnismäßig niedrigen Lage der S–O-Absorptionen (975–986 scharf, mittelstark; 938 cm^{-1} breit, intensiv) höherpolymere Ketten oder Ringe, die sich durch Koordinationsbrücken ausbilden sollen. Dem Blei muß dann die Koordinationszahl 6 zukommen.

Tabelle 3

 IR-Absorptionsbanden der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ und $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$

$(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$		$\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$		Zuordnung
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	
		415	m	
		443	ss	
		455	ss	
495	st			$\nu_{\text{as}} \text{PbC}_3$
516	m	522	st	$\delta \text{SO}_2'$
687	m	684	m	$\nu \text{C}-\text{S}$
787	st			$\rho (\text{CH}_3)_3(\text{Pb})$
916	st	915	st	$\nu_{\text{s}} \text{SO}_2'$
935	st			
970	sst	952	sst	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2'$
987	sst	1002	st	
1001	sst	~1020	Wch	
1146	s			$\delta_{\text{s}} (\text{CH}_3)_3(\text{Pb})$
1181	ss?			
1241	ss?*)	1276	m	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3(-\text{S})?$
1286	ss			
1403	s			$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb}) +$ $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S})$
1413	s			
		1405	m	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S})$
		1414	m	
2779	ss	2864	s	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3(\text{Pb}) +$
2913	Sch	2908	s	
2938	s	2929	s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(-\text{S}) +$ $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3(\text{Pb})$
2998	ss	2992	m	
		3008	s	
3019	ss			

*) Eventuell Verunreinigung.

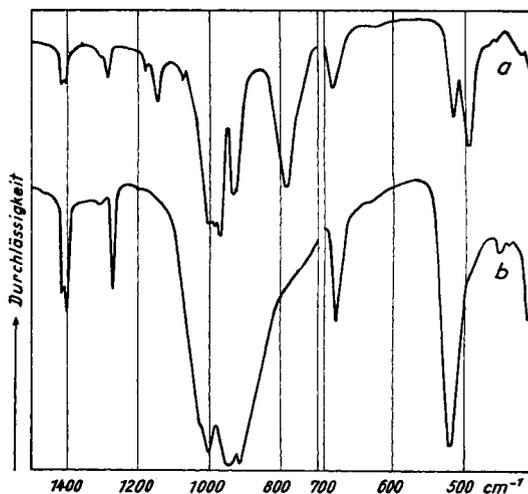


Abb. 3. IR-Spektren von Trimethylbleimethansulfinat (a) und Blei(II)-methansulfinat (b)

Bei unseren Verbindungen Bleimethansulfinat und Trimethylbleimethansulfinat liegen die S—O-Banden bei 950—1020 sst, b (3 Banden) bzw. 915—935 cm^{-1} , st (1 bzw. 2 Banden). Wir erklären diese Frequenzlagen hier durch Annahme ionischer Bindungen und Bindungsausgleich in den SO_2 -Gruppen. Das stimmt auch befriedigend mit den bei den Sulfaten und Sulfonaten angetroffenen Verhältnissen überein. Dort konnten wir, wie oben gezeigt wurde, den Spektren ebenfalls Hinweise auf den Salzcharakter der Verbindungen entnehmen.

DETONI und HADŽI⁹⁾ geben für Salze von Sulfinsäuren starke Banden nahe 1020 und 980 cm^{-1} an, die sie ν SO zuordnen. Die Aufspaltung von $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2'$ ($\sim 50 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2'$ kann dann als Korrelationseffekt gedeutet werden. Die Auswertung des RAMAN-Spektrums von Trimethylbleimethansulfinat spricht nicht gegen ionische Bindungen. Während $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2'$ bei 925 cm^{-1} gefunden wurde, war $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2'$ so intensitätsschwach, daß sie der Beobachtung entging.

Bei den Methansulfonaten liegt in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden K- und Li-Salzen⁷⁾ ν C—S bei etwa 780 cm^{-1} . Bleimethansulfinat zeigt im Bereich 700—800 cm^{-1} keine Bande, Trimethylbleimethansulfinat nur eine bei 787 cm^{-1} , die jedoch eindeutig von der $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}$ -Gruppierung herrührt. Die ν C—S muß dann den Absorptionen bei etwa 685 cm^{-1} zugeschrieben werden. Die niedrige Lage der ν C—S bei $\text{Pb}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PbO}_2\text{SCH}_3$ weist darauf hin, daß mit sinkendem S—O-Doppelbindungsanteil auch derjenige der C—S-Bindung sinkt.

Experimentelles

1. Darstellung der Substanzen

Darstellung und Reinigung der untersuchten Methylbleisalze wurden zum überwiegenden Teil bereits beschrieben (loc. cit.¹⁾³⁾).

Bis-(trimethylblei)-sulfat: 10,4 g (0,033 Mol) feinstgepulvertes Silbersulfat wurden in 800 ml Wasser suspendiert und unter kräftigem Rühren 19,2 g (0,066 Mol) Trimethylbleichlorid hinzugefügt. Nach zehnstündigem Rühren bei Zimmertemperatur waren in der wäßrigen Phase Chloridionen nur noch in Spuren nachweisbar. Man filtrierte vom ausgeschiedenen AgCl ab, brachte das Filtrat bei 30 °C im Vakuum zur Trockene, löste das Rohprodukt (Ausbeute 18,4 g \pm 93% der Theorie) in warmem Äthanol und fällte mit Äther. Weißes, kristallines Pulver, bei 125—128 °C Zersetzung.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Pb}_2\text{S}$ (600,7) ber.: Pb 68,99; SO_4 15,99 (gef.: 68,46¹⁶⁾; 16,10).

Bleimethansulfonat erhielt man durch Auflösen von gelbem Bleioxid in wäßriger 10proz. Methansulfonsäure, Abdampfen der filtrierten Lösung auf dem Wasserbad, Umfällen des Rohproduktes aus Dimethylformamid/Benzol und Trocknen bei 160 °C. Weißes mikrokristallines Pulver, sehr leicht löslich in Wasser¹⁷⁾.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6\text{PbS}_2$ (397,4) ber.: C 6,05; H 1,52; Pb 52,14 (gef.: 6,03; 1,89; 52,20).

¹⁶⁾ Aufschluß mit Brom- CCl_4 -Lösung. Geeigneter für die Mineralisierung von Methylbleisalzen ist ein Gemisch aus konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 oder 30proz. H_2O_2 .

¹⁷⁾ W. A. PROELL, C. E. ADAMS u. B. H. SHOEMAKER, Ind. Engng. Chem. **40**, 1129 (1948).

2. Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrometer UR 10 (KBr-, NaCl-, LiF-Prismen) des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Es wurden Suspensionen der Substanzen in Paraffinöl und Hexachlorbutadien zwischen KBr- bzw. NaCl-Scheiben untersucht, da beim Verpressen mit KBr Umsetzung mit diesem eintrat. Das war besonders gut bei den Methansulfonaten an einer Bande bei $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, die wahrscheinlich von KO_3SCH_3 herrührt, in Abhängigkeit von Mahl- und Preßdauer zu verfolgen. Bei Anwendung der Suspensionstechnik war die Verwendung von KBr- bzw. NaCl-Scheiben möglich. Es wurde keine Reaktion mit dem Scheibenmaterial beobachtet.

Die Proben von Dimethylblei-bis-(methansulfonat) wurden bei der Aufnahme der Spektren gekühlt¹⁸⁾ (Kühlmittel: Trockeneis/Methanol), da sich die Verbindung bei 50°C zu zersetzen beginnt.

Die Sulfinate präparierten wir im Stickstoff-Trockenkasten, um Oxydationen zu vermeiden.

Das RAMAN-Spektrum von Trimethylbleimethansulfinat wurde in einer Festkörperapparatur aufgenommen, die mit Primär- und Sekundärinterferenzfilterung und Hg-Niederdruck-Tauchbrennern ausgerüstet war¹⁹⁾²⁰⁾.

¹⁸⁾ H. HEINTZ u. K. STOPPERKA, Z. Chem. **2**, 282 (1962).

¹⁹⁾ A. SIMON, H. KRIEGSMANN u. E. STEGER, Z. physik. Chem. [Leipzig] **205**, 190 (1956).

²⁰⁾ G. HEINTZ u. A. SIMON, Z. physik. Chem. [Leipzig] **216**, 67 (1961).

Dresden, Technische Universität, Institut für Spezielle analytische Chemie und Institut für Organ.-Technische Chemie, Arbeitsgruppe „Brenn-, Kraft- und Schmierstoffe“.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1967.