

Über amphotere Eigenschaften der Metalle und die donator- und defektelektronischen Zentren ihrer inhomogenen Oberfläche

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 24. Februar 1965)

Es wird eine Theorie über Metalle entwickelt, die in ihrem Grundgedanken dualistisch ist und sich in physikalischer und chemischer Beziehung an die vom Verf. früher angegebene Radikaltheorie aktiver Oxide in logischer Folge angliedert. Im einzelnen werden behandelt: Die Auflösung von Metallen in Säuren, ihre Passivierung sowie Oxidbildung und Rostverhütung, ferner elektrochemische Vorgänge, wie z. B. die NaCl-Elektrolyse. Katalytische Umsetzungen mitsamt Mechanismen wurden am Beispiel des SO₃-Kontaktverfahrens, der Ammoniaksynthese und -oxidation sowie von Dehydratisierungsreaktionen an Metallen besprochen. Auch das geschmolzene Metall fand in diesem Zusammenhang seine Berücksichtigung.

A theory about metals is developed, which is basically of a dualistic nature, and physically and chemically is connected to a radical theory of active oxides, previously developed by the same author. Especially treated are: the dissolution of metals in acids, their passivation and formation of oxides, and the inhibition of rust formation, as well as electrochemical reactions, for instance the NaCl-electrolysis. Catalytic reactions and their mechanism, the catalytic SO₃-process, the NH₃-synthesis and -oxidation, as well as the dehydration reactions on metals are discussed. Molten metals are also considered in this connection.

Unter den Oberflächenreaktionen der Metalle gehört zweifellos die Oxidbildung mit zu den häufigsten Erscheinungen, wovon die sogen. edlen Metalle, wie z. B. Platin, anscheinend nicht betroffen werden. Daraus ist zu folgern, daß die Pt-Oberfläche nur schwer zur Abgabe von Elektronen bereit ist, womit normalerweise die Aufnahme von O-Atomen eingeleitet wird. Ganz entgegengesetzt verhalten sich die typisch unedlen Alkalimetalle, beispielsweise Lithium, so daß ihre Oberfläche vorherr-

schend mit donatorelektronischen (*don.*) und nicht oder kaum mit defekt-elektronischen Stellen (*def.*) ausgestattet ist. Auch die Hydridbildung, die für das Lithium typisch ist, beruht auf der gleichen Ursache, d. h. auf dem *don.*-Effekt. Wenn nun dieser beim Platin eine untergeordnete Rolle spielt, so geschieht das — sozusagen als Ausgleich — auf Kosten des vorhandenen starken *def.*-Effekts, was mit den bestehenden Erfahrungen übrigens im Einklang steht und sich u. a. in der Aktivierung des Wasserstoffes und dessen möglicher Aufnahme (nicht Hydridbildung!) auf der Edelmetalloberfläche widerspiegelt, indem diese nach den bestehenden Ansichten mit Elektronenlücken behaftet ist¹. Man kann auch sagen, daß die Edelmetalle in dem Bestreben, in den atomaren Zustand überzugehen, Elektronen brauchen bzw. aufnehmen können. Im allgemeinen wird man wohl mit einem Gleichgewicht der *don.*- und *def.*-Stellen zu rechnen haben, das bei den unedlen Metallen weit nach *don.*, bei den edlen Metallen dagegen weit nach *def.* verschoben ist, ohne jedoch eine mathematisch genaue 100proz. Beteiligung der einen oder der anderen Strukturart erreichen zu können. Nach Ansicht des Verf. ist jede Metalloberfläche dualistisch und hat *don.*- und *def.*-Zentren, deren Anteil allerdings von Fall zu Fall verschieden ist. Da nun die donatorelektronischen Stellen die Eigenschaften eines potentiellen Kations sowie einer *Lewis*-Base haben können und die Elektronenlücken wiederum als potentiell anionisch bzw. *Lewis*-sauer zu bezeichnen sind², hat die Metalloberfläche amphotere Eigenschaften. Bezüglich seiner aktiven Zentren ist also das Platinmetall als deutlich sauer, das Lithium als entschieden basisch zu betrachten. Zwischen den beiden extremen Vertretern befinden sich die anderen Metalle. Ihre Stellung in der Spannungsreihe hängt offenbar von dem quantitat. Verhältnis der *don.*- und *def.*-Zentren ab.

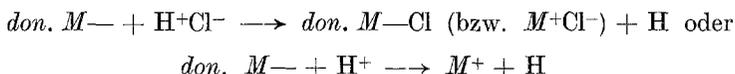
Auf dieser Grundlage lassen sich die verschiedenen Oberflächenreaktionen, die an Metallen beobachtet werden, entweder als Donator- oder Akzeptorreaktionen deuten, die sämtlich mit einem Elektronentransfer beginnen. Die Auflösung von Metallen in einfachen Säuren unter Wasserstoffbildung findet an den *don.*-Stellen statt, deren Zahl beim Platin zwar sehr gering ist, die aber bei den immer weniger edlen Metallen im Sinne der Spannungsreihe zunehmend wächst. Wenn die *don.*- und *def.*-Stellen die auch als ortsfeste Radikale² gedeutet werden können, sich ungefähr die Waage halten, wird die Säure sorbiert, worüber folgende Gleichung Auskunft gibt (*M* = Metall):



¹ Vgl. *N. F. Mott* und *H. Jones*, *Properties of metals and alloys*. London 1936.

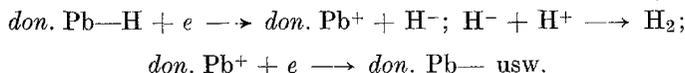
² *A. Krause*, *Z. physik. Chem.* [N. F.] **30**, 233 (1961); *Z. physik. Chem.* [Leipzig] **219**, 191 (1962).

Erst wenn überschüssige *don.*-Stellen vorhanden sind, was bei einem typisch unedlen Metall der Fall ist, findet die nachstehende Umsetzung statt:



Es ist demnach verständlich, daß im Verlauf der Reaktion der Wasserstoff zunächst an bestimmten Stellen (den *don.*-Stellen) der Oberfläche des betr. Metalls entsteht, während die letzten Anteile desselben oft recht schwer in Lösung gehen, was offenbar die restlichen *def.*-Partikeln betrifft, die wahrscheinlich erst nach Auffüllung mit den nötigen Elektronen sich entsprechend umstellen können, falls der hierzu erforderliche Energieaufwand nicht zu hoch ist. Ob die Säure gegebenenfalls die latent sauren *def.*-Stellen auslöschen und die Bildung neuer latent basischer *don.*-Stellen veranlassen kann, sei dahingestellt.

Auch in der Elektrochemie spricht man immer mehr von derart bevorzugten Stellen³, wenn es sich z. B. um die Wasserstoff-Bläschenbildung auf der Kathode während der Elektrolyse handelt. Dieses Problem ist zweifellos schwierig und betrifft die Wasserstoffüberspannung mitsamt Rekombination der H-Atome. Wenn man vergleichsweise zwei Metalle herausgreift, und zwar ein edles wie Platin und ein unedles wie Blei, so tritt nach der Theorie des Verf. das unterschiedliche kathodische Verhalten der beiden Metalle deutlich hervor. Blei hat überwiegend *don.*-Zentren mit quasifreien Elektronen, so daß die an die Pb-Kathode herankommenden H⁺-Ionen ohne weiteres aufgenommen und festgehalten werden: *don.* Pb— + H⁺ → *don.* Pb—H. Falls das H-Atom herausgestoßen werden soll, so ist hierfür ein beträchtlicher Energieaufwand seitens der stromerzeugten Elektronen notwendig. Da nun an dem *don.*-Zentren kein Platz für atomaren Wasserstoff ist (s. oben), wird das H-Atom wahrscheinlich in Gestalt eines Hydridanions freigemacht, das nunmehr leicht ein weiteres H⁺-Ion aufgreifen kann:



Man kommt zu dem Ergebnis, daß die Wasserstoffüberspannung an der Pb-Kathode nicht gering ist, während die Rekombination der H, genauer gesagt, die von H⁺ + H⁻, schnell abläuft. Beim Platin ist die Sachlage die umgekehrte. Platin ist vor allem im Besitz von *def.*-Zentren, die im kathodischen Einsatz sich zunächst mit Elektronen füllen, welche an die H⁺-Ionen weitergegeben werden, wobei atomarer Wasserstoff entsteht. Für

³ Vgl. z. B. M. Barak, 3rd Internat. Sympos. on batteries, Bournemouth (1963), 61; H. Gobrecht, O. Meinhardt und M. Lerche, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 67, 486 (1963).

eine mögliche Hydridbildung sind die *def.*-Stellen nicht zuständig. Man vergleiche hierzu die folgende Gleichung: $\text{def. Pt} + e \longrightarrow \text{Pt}^-$; $\text{H}^+ + \text{Pt}^- \longrightarrow \text{def. Pt} + \text{H}$. Die Überspannungswerte sind also in diesem System relativ niedrig, dafür verläuft aber die Rekombination der entstandenen Wasserstoffatome gemäß $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ nicht so leicht wie im Fall von $\text{H}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2$. Da die Metalloberfläche nach der vorliegenden Theorie inhomogen bzw. dualistisch ist, so wird man ein platinähnliches Verhalten auch der Bleielektrode einräumen müssen, jedoch nur in ganz beschränktem Umfang, sozusagen in zweitrangiger Nebenreaktion. Gleiches gilt, selbstverständlich im umgekehrten Sinne, für die Platinelektrode.

Mit der möglichen Hydridbildung an den *don.*-Stellen bietet sich anscheinend eine einfache Erklärung für die kathodische Wasserstoffentwicklung bei der NaCl-Elektrolyse, wobei sowohl die wenigen dissoziierten H_2O -Molekeln als auch undissoziierte H_2O -Molekeln teilnehmen können. Da jedenfalls H^+ -Ionen vorhanden sind, ist auch die nachfolgende Bildung von H^- wahrscheinlich, wonach dessen Zusammenschluß mit einem weiteren H^+ unvermeidlich ist (s. oben).

Das H^- -Anion kann aber auch (unter Abstoßung) die im Begriff stehende OH^- -Bildung dadurch fördern, daß es der undissoziierten H_2O -Molekel ein Proton entzieht. Das Na^+ -Kation tendiert nicht zur Übernahme eines Elektrons vom H^- , da es eher als Hydrid Na^+H^- bestehen bliebe, wenn es nicht von der Hydrolyse erfaßt würde ($\text{Na}^+\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}^+\text{OH}^- + \text{H}_2$), was letzten Endes auf dasselbe hinauskommt wie das zuvor Gesagte.

Um noch einmal auf die rein chemischen Reaktionen an der Metalloberfläche zurückzukommen, sei das Verhalten der konzentrierten Salpetersäure kurz besprochen. Bei der Einwirkung der letzteren werden in erster Linie die kationischen *don.*-Stellen mit Sauerstoff (einem latenten Anion) belegt, so daß Metalloxid entsteht, das weiterhin von sich aus sich in der Säure auflösen kann. Falls die HNO_3 -Einwirkung kurzfristig ist, so wird das von der Oxidbildung betroffene *M*-Atom aus dem Metallverband noch nicht herausgelöst, sondern der Sauerstoff wird an den *don.*-Stellen chemisorbiert, die dadurch gleichzeitig gegen den Säureangriff blockiert werden:

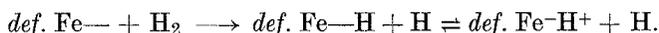


Diese neuen *M*-O-Radikale sind Akzeptorradikale mit Elektronenlücken, womit zugleich das betr. Metall gewissermaßen Edelmetalleigenschaften erwirbt. Die *M*-O-Radikale könnten zwar H-Atome wie folgt anlagern: $M-\text{O}- + \text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow M-\text{O}-\text{H} + \text{Cl}$, doch wäre für die dabei entstehenden Cl-Atome kein Standort an der Metalloberfläche vorhanden. Mit anderen Worten: Die Säureeinwirkung unterbleibt und das Metall ist passiv.

Desgleichen ist bei den edlen Metallen die Oxidbildung bei mäßigen Temperaturen, wenn auch geringfügig und auf bestimmte Stellen der Oberfläche beschränkt, nicht von der Hand zu weisen, da selbst beim Platin, über dessen Oxidbildung sich übrigens in der Literatur Angaben befinden⁴, die wenigen *don.*-Stellen nicht außer acht gelassen werden dürfen.

Beim Eisen z. B. überwiegt sicher der *don.*-Anteil, doch sind die im Unterschuß vorhandenen *def.*-Zentren nicht zu vernachlässigen, wie dies aus den folgenden Tatsachen hervorgeht. So sind die normalen (nicht niedrigen) Oxide solcher Metalle wegen der restlichen *def.*-Stellen meist etwas O-ärmer als formelmäßig zu erwarten wäre, was ihre *n*-Fehlordnung verursacht. Bei den niedrigeren Oxiden kann die Sachlage insofern eine andere sein, als im Hinblick auf das mögliche höhere Oxid „in spe“ am O-Gehalt nicht gespart zu werden braucht, so daß dieser in der Regel höher ausfällt als dem Atomverhältnis 1:1 entspricht. Man gelangt so zu den *p*-fehlgeordneten Oxiden.

Falls man das Rosten des Eisens verhindern will, so muß man die *don.*-Stellen ausschalten bzw. blockieren. Bei den nichtrostenden Stählen dürfte dieser Zustand u. a. durch Legierungsbildung gefördert werden, wobei es sich vielleicht primär um sog. Dotierungseffekte oder um ein physikalisches oder chemisches Ineinandergreifen der *don.*- und *def.*-Stellen handelt. Man wird ferner verstehen können, daß u. U. vom Stahl gewisse Mengen Wasserstoff (an den *def.*-Stellen) aufgenommen werden können:

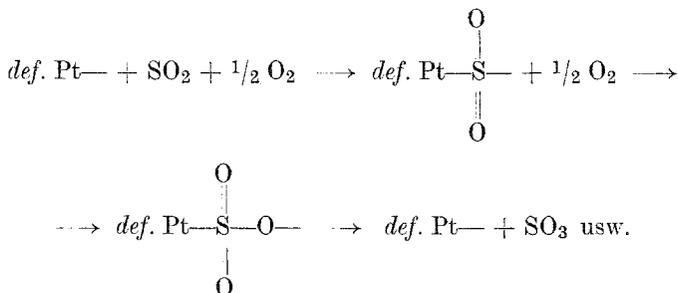


Insbesondere lassen sich die genannten Vorstellungen gut verwenden, wenn es sich um die Beschreibung und Erklärung von katalytischen Reaktionen an Metallkatalysatoren handelt. Man könnte zunächst annehmen, daß diejenigen Metalle, die über beträchtliche *don.*-Bezirke verfügen, speziell als Oxydationskatalysatoren geeignet sein müßten. Wahrscheinlich wird der Sauerstoff an den *don.*-Bezirken der weniger edlen Metalle unter wahrer Oxidbildung schnell und fest gebunden, also kaum chemisorbiert, so daß eine O-Aktivierung nicht erfolgt. Nun ist aber das Palladium und auch das Platin trotz minimaler *don.*-Bezirke als ausgezeichnete Oxydationskatalysator bekannt. Man muß jedoch berücksichtigen, daß auch die *def.*-Stellen hierfür geeignet sind, wofür als Beispiel die Knallgasbildung zu nennen ist. Der an den *def.*-Stellen aktivierte Wasserstoff kann ebenso wie der an den wenigen *don.*-Zentren aktivierte Sauerstoff die Geschwindigkeit der H₂O-Bildung erhöhen, wobei zwischendurch Radikale, wie HO₂ auftreten können⁵.

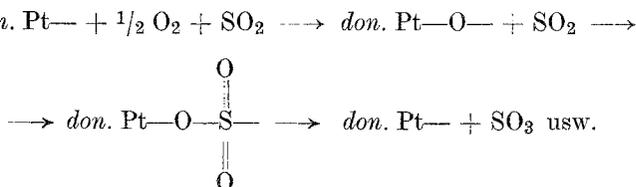
⁴ O. W. Krylow und S. Roginsky, Dokl. Akad. Nauk USSR [N. S.] **88**, 293 (1953); Chem. Abstr. **47**, 5232.

⁵ Vgl. G. M. Schwabs Handb. Katalyse V/2, 305, Wien 1957; A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 142 (1963).

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn es sich um das SO_3 -Kontaktverfahren handelt. Auch hier dürften sich — formal betrachtet — zwei Umsetzungen überlagern, da es sich wie zuvor um eine nicht homogene Reaktion an einer inhomogenen Oberfläche mit *don.*- und *def.*-Zentren handelt. Man kann aber schon im voraus erkennen, daß wegen der überschüssigen *Pt-def.*-Zentren die *donator*-katalytische Reaktion der Hauptvorgang sein muß, den man folgendermaßen interpretieren kann: An den latent anionischen *def.*-Zentren wird das latent kationische SO_2 chemisorbiert und aktiviert (radikalisch), woraufhin der latent anionische Sauerstoff sich angliedert. Dadurch werden aber die kationischen Eigenschaften des SO_2 soweit abgeschwächt, daß es nunmehr als SO_3 von dem anionischen *def.*-Zentrum abgestreift (desorbiert) werden kann, womit sich zugleich die Reaktionskette schließt:



Falls der Primärschritt der umgekehrte sein sollte und die latent kationischen *don.*-Zentren in Aktion treten, so wird zunächst der anionische Sauerstoff chemisorbiert, wobei die *def.*-Pt-Zentren selbstverständlich unbeteiligt sind:

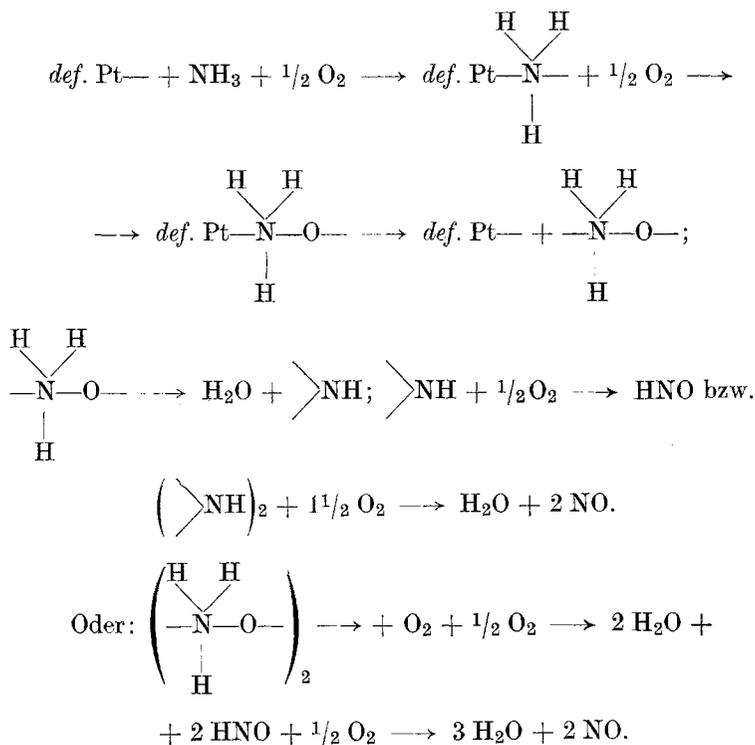


Die hier obwaltenden Verhältnisse ließen sich möglicherweise präzisieren, wenn man die einen oder die anderen aktiven Zentren blockierte, da sich dann vielleicht feststellen ließe, ob überhaupt beide Reaktionen stattfinden. Die *def.*-Stellen könnte man durch solche Katalysatorgifte blockieren, die leicht Elektronen abgeben, während die *don.*-Stellen auf Elektronenempfänger empfindlich sind. Auch Fremdmittel-Zuschläge würden hier gute Aufklärungsdienste leisten.

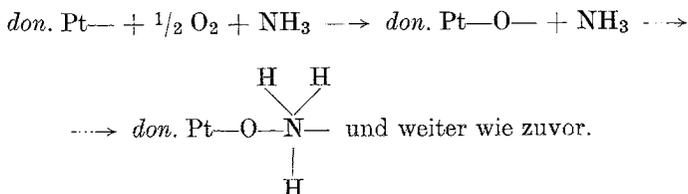
Das doppelte Gesicht des katalytischen Vorgangs an Metalloberflächen läßt sich im Grunde auch bei der Ammoniakoxydation am Platinkontakt

erkennen, nur daß diesmal gleich zu Anfang der gleiche Effekt erzielt wird. In beiden Fällen entsteht radikalisches Oxyammoniak („Hydroxylamin“), das nach Desorption — vielleicht in einer Kette — der weiteren Oxydation leicht zugänglich ist, wobei die Zwischenbildung von Imid und Nitroxyl durchaus möglich ist, was offenbar von der jeweiligen Sauerstoffzufuhr⁶ abhängt. Man vergleiche hierzu die nachstehende Zusammenstellung, in welcher die Bindungsstriche am N-Atom nicht nur Elektronenpaare, sondern auch Biradikal- und andere Zwischenzustände andeuten können:

a) Donatorkatalyse:



b) Akzeptorkatalyse:



⁶ Vgl. G.M. Schwab, Handb. Katalyse V/2, 361 ff. Wien 1957; A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. 61, 1 (1960).

Betrachtet man die nacheinander angeführten Beispiele zusammenfassend, so kann man zwar mit ziemlicher Sicherheit angeben, daß a) wohl der Hauptvorgang ist, doch könnte auch gleichzeitig b) als Nebenreaktion, sozusagen „im Schatten“, arbeiten. Wiewohl, wie bereits angedeutet, es ohne weiteres nicht leicht fällt, die Wahl zwischen a) oder b) bzw. den Einzelreaktionen zu treffen, so hat die dualistische Theorie den Vorzug, daß sie beide Möglichkeiten a) und b) ins Auge faßt, was für den Experimentator ein beachtlicher Hinweis ist. Sicher spielen dabei die speziellen Versuchsbedingungen und die Kinetik des betr. Prozesses sowie auch noch andere Messungen eine wichtige Rolle. Dennoch ist der Sachverhalt selbst nach experimentellen Ergebnissen nicht immer eindeutig, wofür in diesem Zusammenhang der HCOOH-Zerfall an Nickeloberflächen noch als Beispiel genannt sei⁷.

Mitunter sind die dualistischen Eigenschaften eines Metallkatalysators sogar erwünscht und verdienen vor einem mehr monistischen Metall den Vorzug, wie das bei der Ammoniaksynthese der Fall ist. Gewiß hat das Eisen nur eine Minderzahl von *def.*-Stellen, die für die Wasserstoffaktivierung zuständig sind. Deshalb wird auch poröses Fe im großen Überschuß im Vergleich zum Al₂O₃ verwendet. Aber auch die *don.*-Stellen des Eisens sind notwendig, da sie u. U. Hydridbildung des zuvor aktivierten Wasserstoffes verursachen können, wonach der Stickstoff die betr. Elektronen aufnehmen kann. Zumindest steht das metall. Eisen mit seinen vielen *don.*-Stellen der Elektronenbeschiebung des Stickstoffes wohlwollend gegenüber, der als Elektronenakzeptor sich allerdings etwas zögernd, nämlich resonanzmäßig als letzter Partner, in das katalytische Geschehen unter zeitweiliger Nitridbildung einschaltet⁸.

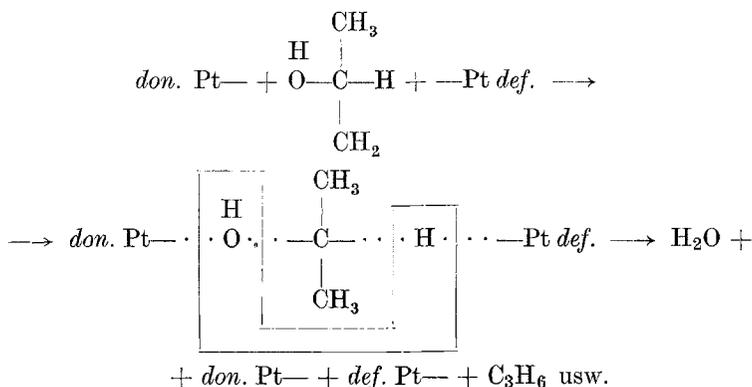
Wenn man schließlich noch berücksichtigt, daß auch Dehydratisierungsreaktionen an Edelmetall-Oberflächen ausgelöst werden, so ist das ein schlüssiger Beweis für die Existenz der *don.*- und *def.*-Zentren, da man nur so, u. zw. ganz ähnlich wie an den Donator- und Akzeptorradi- kalen der aktiven Oxide, die Aufnahme (Chemisorption) von OH-Gruppen sowie von H-Atomen wird verstehen können⁹. Als Beispiel sei die Dehydratation von Isopropylalkohol zu Propylen an Platin angeführt, die von *Koizumi*¹⁰ experimentell nachgewiesen wurde:

⁷ Vgl. *G. M. Schwab*, Trans. Faraday Soc. **42**, 689 (1946); *D. A. Dowden* und *P. W. Reynolds*, Disc. Faraday Soc. **8**, 166 (1959); *G. Rienäcker* und *N. Hansen*, Z. anorg. allgem. Chem. **285**, 283 (1956); *A. Krause*, *ibid.* **299**, 151 (1959).

⁸ *A. Krause*, Naturwissensch. **47**, 203 (1960).

⁹ *A. Krause*, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 233 (1961).

¹⁰ *M. Koizumi*, Sci. Pap. Inst. physik. Chem. Res. [Tokyo] **34**, 414 (1945).



Verf. ist daher der Ansicht, daß die dualistische Theorie der Metalle viel Gemeinsames mit der Oxid-Radikaltheorie^{9, 11} hat und sich sogar zwangsläufig an diese angliedert bzw. als logische Folge der letzteren zu betrachten ist. Bei diesem Übertrag muß man allerdings dem möglichen Einwand Rechnung tragen, daß nämlich die Metalle ihre Leitfähigkeit haben und die Donatorstellen ihre Elektronen an die Akzeptorstellen u. U. abgeben würden, womit jedwede Diskussion über die letzteren zum Stillstand käme. Diese Gefahr besteht jedoch kaum, da die Donatorelektronen offenbar so versteckt zu sein scheinen, daß sie von den Substratmolekeln erst hervorgeholt, sozusagen herausgelockt werden müssen. Gleiches betrifft, wenn auch umgekehrt, die defektelektronischen Stellen. Für ihre Leitfähigkeit können übrigens die Metalle viel bequemer von dem Elektrogenas Gebrauch machen. Die Leitfähigkeit bleibt auch bestehen, wenn man die Metalle geschmolzen hat, woraufhin aber die *don.*- und *def.*-Stellen verschwimmen und infolge Neutralisierung verschwinden können. Bei gewissen Metallen ist das sicher der Fall. Tatsächlich konnten *Rienäcker* und *Resch*¹² bei der Untersuchung der Ameisensäuredehydrierung feststellen, daß an geschmolzenem Zinn oder Wismut keine Katalyse stattfindet. Anderslautende Ansichten¹³ sollten in diesem Zusammenhang nicht unberücksichtigt bleiben. Doch wird man zunächst eine Trennung der Oberflächenerscheinungen von einer etwaigen Gaskatalyse durchführen müssen, die infolge des gegebenenfalls nicht unbedeutenden Dampfdruckes gewisser Metalle und wegen der Bildung flüchtiger Metallhydride¹³ immerhin möglich ist.

Die dualistische Theorie der Metalle eröffnet neue Perspektiven, deren Auswirkungen auf die heterogene Metallkatalyse sowie auf die Elektrochemie und die Chemie im allgemeinen noch abzuwarten sind.

¹¹ G. M. Schwab, Z. physik. Chem. [N. F.] **30**, 238 (1961).

¹² G. Rienäcker und G. Resch, Abhandlg. Akad. Wiss. Berlin **3**, 12 (1955).

¹³ Vgl. A. Hell, B. Reitzner und B. Schaaf, Dissertationen, Universität München 1956.

Man kann aber schon jetzt sagen, daß die vorliegende Theorie einfach und, da ihr eine chemische Note zu Grunde liegt, besonders für den Chemiker zweckdienlich ist. Ein Vorteil ist der, daß man die an der Metalloberfläche möglichen Umsetzungen von vornherein übersehen und nach einem einheitlichen Konzept durch normale Gleichungen erklären bzw. wiedergeben kann, wofür die rein physikalische Deutung und mathematische Behandlung der Oberflächenstruktur, die zweifellos sonst nutzbringend ist, keinen rechten Ersatz bietet. Obschon die dualistische Theorie sich schon seit einigen Jahren ohne Rückschläge gut bewährt¹⁴, wäre es wünschenswert, sie noch weiter unter Beweis zu stellen.

¹⁴ Vgl. *A. Krause*, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 142 (1963) und im Druck; *Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* **37**, 1051 (1963); **39**, 355 (1965); *Mh. Chem.* **96**, 95 (1965).