

Dabei wird aber die Untergrundkorrektur im Spektrum wichtig. Eine Korrektur des Untergrundes ist notwendig, auch wenn er nicht sichtbar ist. Zur möglichst mechanischen und unkomplizierten Untergrundkorrektur wurde vom Vortr. ein spektrochemisches Auswertegerät entwickelt, welches von der Fa. Dennert & Pape in Hamburg hergestellt wird.

Für die Vorbehandlung der Proben zeigte Vortr. eine Methode von Hassler (USA), welcher Stahlektroden in einem Kupfernapf von 2–3 cm Durchmesser gießt und mit einer Schnellsäge in der Mitte durchschneidet. Häufig werden in USA Feilspäne untersucht, indem Elektrodenplättchen mit natürlichem Plättchengraphit gepreßt werden, was allerdings kostspielig ist.

Efinger [VB 153]

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Düsseldorf, 20. bis 22. Oktober 1949.

K. W. SCHNEIDER, Hannover: Über die Metamorphose der Rohöle unter Lagerstättbedingungen.

Maßgeblich sind vermutlich bei den z. Zt. in Deutschland geförderten Rohölen nicht die geringen adsorptiven Kräfte der meist feuchten Gesteine, sondern die bei oberflächennaher Lagerung der Erdöle erfolgende Entlösung der leichtsiedenden Ölinhaltsstoffe sowie der Einfluß von Sauerstoff und Bakterien. Unabhängig von dem Öltyp und der Schicht, in der sich das Rohöl befindet, nimmt der Naphthen-Gehalt der Öle mit geringer werdender Tiefe zu. Als erklärende Arbeitshypothese wird angenommen, daß die in geringer Konzentration im Öl vorhandenen aus den Paraffinen entstandenen Oxydationsprodukte unter Wasseraustritt cyclisiert werden können.

Es muß angenommen werden, daß verschiedene Mutteröle in Deutschland vorliegen, die zum Teil über größere Strecken gewandert sind. Auf die prinzipiellen Unterschiede der emsländischen und der anderen nordwestdeutschen Rohöle wurde hingewiesen.

W. OVERSOHL, Beitrag zur Kennnis der Steinkohlen.

Glanzkohle wird beim Erhitzen in Wasser zwischen 300–350° zähflüssig, bläht unter dem entstehenden Wasserdampfdruck mehr oder weniger stark auf oder schmilzt bei Drucken oberhalb 500 atü pechartig zusammen. Die Schmelzfähigkeit der Glanzkohle ist stark abhängig vom Inkohlungsgrad; sie erreicht ein Maximum bei den oberen Fettkohlen und verliert sich sprunghaft bei den unteren Fettkohlen.

In der geschmolzenen Glanzkohle können Öle gelöst werden und dadurch die Kohle in eine pechartig schmelzbare Masse überführt werden. Durch Druckwasserbehandlung tritt keine thermische Zersetzung der Kohlesubstanz ein.

Beim Erhitzen von Steinkohlen in organischen Flüssigkeiten, z. B. Benzol, kann bei den Erweichungstemperaturen der Glanzkohle eine große Tiefenwirkung erreicht werden, die bei der Untersuchung der Steinkohlen herangezogen werden kann, da die auftretenden Veränderungen mit dem Feinaufbau der Kohle in Zusammenhang zu bringen sind.

Beim Erhitzen in einem stärker angreifenden Lösungsmittel (Tetratin-Kresol-Gemisch) zeigt sich, daß das Lösungsmittel vornehmlich die Glanzkohle angreift und die anderen Gefügebestandteile bei Temperaturen bis 350° unverändert bleiben.

Die künstliche Inkohlung durch Druckwasserbehandlung wurde in ihrer Wirkung auf Torf und Braunkohle untersucht. Es zeigt sich bei diesen Substanzen ein verhältnismäßig großer Inkohlungseffekt, der beim Torf zu faserkohleähnlichen und bei der Braunkohle zu glanzkohleähnlichen Erscheinungsformen führt.

G. SPENGLER, Oberhausen-Holten: Beiträge zum physikalisch-chemischen Verhalten der Fischer-Tropsch-Katalysatoren.

Abgesehen von rein chemisch bedingten Eigenschaften, sind auch physikalische bzw. physikalisch-chemische Daten für das Verhalten eines Katalysators von Bedeutung. Besonders wichtig ist die geometrische Struktur des Kontaktkorns für die im Innern stattfindenden Transportvorgänge, die innere Oberfläche als Sitz der katalytischen Vorgänge und das Adsorptionsverhalten gegenüber den Reaktionsgasen.

Messungen der geometrischen Struktur geben Zahlenwerte für die Porosität des Kontaktkorns und die Abmessungen des Porensystems.

Versuche über die Durchströmung des Kontaktkorns mit verschiedenen Gasen zeigen, daß größere Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd durch das Korn transportiert werden, als es nach dem experimentell festgestellten Porenradius der Fall sein dürfte. Diese zusätzliche Transporterscheinung wird als Oberflächendiffusion gedeutet. Sie erklärt die sonst nur schwer deutbare Tatsache, daß das Kontaktkorn bei der Reaktion auch im Inneren voll ausgenutzt wird, obwohl die Poren mit Reaktionsprodukten gefüllt sind.

Die innere Oberfläche eines Kobalt-Kontaktes liegt in der Größenordnung von 100 m²/g.

Im Rahmen der Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der inneren Oberfläche wurde auch die Adsorption von Kohlenoxyd und Wasserstoff gemessen. Aus den Messungen ergibt sich, daß die Kohlenoxydmolekel stärker gebunden wird als die Wasserstoffmolekel, und daß das bei der Fischer-Tropsch-Synthese angewandte Temperaturgebiet im Übergangsbereich von physikalischer und chemischer Adsorption liegt.

F. ROTTIG, Oberhausen-Holten: Neuere Erfahrungen mit Eisenkontakten für die Normaldruck-Synthese*.

Mit trägerlosen Eisenkontakten ist es möglich, im geraden Durchgang um 200° einen CO + H₂-Umsatz von 65–70% entsprechend einem Kohlenoxyd-Umsatz von 85–95% einstufig zu erreichen. Die Gasbelastung beträgt hierbei pro Raumteil Kontakt 100 lGas/h. Als Reaktions-

* S. a. diese Ztschr. 61, 211 [1948].

gas wird vorwiegend Wassergas benutzt, jedoch sind auch wasserstoffreiche Gase brauchbar. Besonders günstig sind kohlenoxyd-reiche Gase. Die Kontakte müssen anfänglich in Abständen von etwa 4–6 Tagen bei der jeweiligen Reaktionstemperatur extrahiert werden. Die Betriebszeit derartiger Eisenkontakte ist sehr hoch. Bei fast konstanter Reaktions temperatur wird eine Lebensdauer von 10–11000 h erreicht, die durch eine Temperatursteigerung noch erheblich verlängert werden kann. Die Methan-Bildung ist wesentlich geringer als die bei Verwendung von Kobalt-Kontakten. Das Aufarbeitungsverhältnis ist stark zur Kohlensäure-Bildung hin verschoben. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb 320° liegt, bezogen auf Gesamtflüssigkeitsausbeute, etwa zwischen 25 und 30 Gew.-% als Durchschnitt einer längeren Betriebsperiode.

Aussprache:

H. Koelbel, Homberg: Vortr. hat ausgeführt, daß es bis heute an Vorschlägen für die Durchführung der Normaldrucksynthese an Eisenkontakten gefehlt habe. Diese Angabe bedarf der Richtigstellung. – Rheinpreußen hat bereits am 26. 4. 1944 dem damaligen Reichsamt für Wirtschaftsausbau von den Möglichkeiten des Einsatzes von Fe-Kontakten für Normaldruck Mitteilung gemacht. Am 5. 9. 1944 wurde beschlossen, das Verfahren im KWI Mülheim vorzuführen. Außerdem wird die Angabe des Vortr. aus dem Schriftum¹⁾ widerlegt, wo es wörtlich heißt: „Rheinpreußen scheint die einzige Firma zu sein, die beachtliche Erfolge in der Entwicklung von Eisenkatalysatoren erzielt hat, die für Betrieb bei Atmosphärendruck geeignet sind. So gab z. B. ein Katalysator eine Ausbeute von 135 g C, und höheren Kohlenwasserstoffen pro m³ H₂ + CO bei Atmosphärendruck und 200–220° C unter Verwendung von Synthesegas (H₂:CO = 2:1)“.

Die Ergebnisse von Rheinpreußen zum Thema des Vortr. sind: a) Wassergas in einer Stufe: Ausbeute maximal 140–150 g CH₄ je Ncbm CO + H₂, Durchschnitt über 3 Monate 135 g Kohlenwasserstoffe mit mehr als 2 C-Atomen je Ncbm CO + H₂. 25–30% der Produkte sieden über 320° C. b) Synthesegas 1 CO : 2 H₂: Kreislauf 1 Teil Frischgas auf 3 Teile Restgas. Ausbeute 140–148 g Kohlenwasserstoffe je Ncbm CO + H₂ (darin 7–8 g Methan). Paraffin-Gehalt der Produkte: 40%.

O. ROELEN, Oberhausen-Holten und P. ROYEN, Frankfurt a. M.: Mechanismus der Kohlensäurebildung an Kontaktten der Fischer-Tropsch-Synthese. (Vorgetr. von P. Royen^{2a}).

Gemäß Vorstellungen von Wieland haben Fischer und Schrader angenommen, daß zunächst Kohlenoxyd und Wasser sich zu Ameisensäure aneinander lagern, welche dann vom Katalysator in Kohlendioxyd und Wasserstoff gespalten wird. Es ist bekannt, daß Zusätze von Alkaliverbindungen, etwa Hydroxyde und Carbonate zu den Eisen- und Kobalt-Kontakten der Fischer-Synthese die Konvertierung verstärken. O. Roelen und später unabhängig P. Royen vermuteten, daß sich hier ein Mechanismus einschaltet, der in einer Zwischenbildung von Kaliumformiat aus Kaliumhydroxyd und Kohlenoxyd besteht, ein Vorgang, welcher technisch zur Ameisensäure-Herstellung dient. Das zunächst gebildete Kaliumformiat wird am Kontakt durch adsorbierten Wasserdampf hydrolytisch in Kaliumhydroxyd und freie Ameisensäure gespalten. Roelen zeigte, daß Natriumformiat bei 200–230° in Gegenwart von aktivem Eisen oder Kobalt durch Wasserdampf unter Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird. Er fand, daß Ameisensäure von Eisenkontakten ebenso mit großer Geschwindigkeit in Wasserstoff und Kohlendioxyd umgewandelt wird. Gemeinsam wurde gezeigt, daß diese Reaktionen auch an alkalierten Kupferkontakten bereits bei 120° einsetzen. Weiter ergab sich, daß Kontakt aus Aktivkohle mit wenigen Prozenten Alkalihydroxyd bereits bei 140° deutlich konvertieren. Bei der Konvertierung geht das auf dem Kontakt vorhandene Kaliumhydroxyd zu einem großen Teil in Kaliumformiat über. Kontakt, die mit Kaliumhydroxyd-Kaliumformiat-Gemischen in dem bei der Konvertierung gebildeten Verhältnis getränkt waren, zeigten bei der Behandlung mit Wasserdampf von gleichem Partialdruck wie bei dem Konvertierungsversuch Kohlensäure- und Wasserstoff-Konzentrationen im Restgas von derselben Größenordnung wie bei der Konvertierung. Es zeigt sich also, daß der Formiat-Mechanismus bei alkalierten Kontaktten der Fischer-Synthese einen wesentlichen Beitrag zur Konvertierungsreaktion liefern kann. Diese Feststellung läßt sich auch durch einige physikalisch-chemische Betrachtungen stützen.

H. KOCH, Mülheim-Ruhr: Über den hydrierenden Abbau von Syntheseparaffinen.

Über den Kobalt-Katalysator der Fischer-Tropsch-Synthese wurden synthetische Paraffine im Wasserstoffstrom bei etwa 200° der selektiven Demethylierung unterworfen. In den Benzinfraktionen der dabei erhaltenen Abbauprodukte wurden die Verzweigungsgrade ermittelt und daraus Rückschlüsse auf den Gehalt an Isokohlenwasserstoffen in den Syntheseparaffinen selbst gezogen.

Aussprache:

A. Scheuermann, Ludwigshafen: Im Ammoniak-Laboratorium Oppau der B. A. S. F. wurde ein durch Mitteldruck-Synthese an einem Eisenfallungskontakt gewonnenes Primärprodukt näher untersucht. D. Böhm erhält bei der quantitativen Auswertung mittels Schmelzpunkt und Brechungsindex verschiedener der bei der Feinfraktionierung (Kolonne mit ca. 50 theoretischen Böden) angefallenen Einzelfraktionen bis hinauf zu einem Bereich von C₁₀ Verzweigungsgrade, die alle deutlich unter 10% liegen. H. Koelbel: Vortr. hat gezeigt, daß über Kobaltkontakte in Gegenwart von Wasserstoff ein Aufbau der Kohlenwasserstoffkette erfolgt. In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, daß während der Fischer-Tropsch-Synthese, also in Gegenwart von CO und H₂, ebenfalls eine Kettenverlängerung primär gebildeter Kohlenwasserstoffe eintritt. So konnten wir 1937 nachweisen, daß Propylene und Butylene während der Synthese zu über 50% in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die um ein C-Atom größer sind. Über die Umwandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (280–320°) in feste Paraffine mit einer Ausbeute von über 70%, haben wir bereits berichtet³⁾.

¹⁾ Report on the Petroleum and Synthetic Oil Industry of Germany. London 1947, S. 99.

^{2a)} Vgl. a. diese Ztschr. 61, 448 [1949] sowie Chem.-Ing.-Technik 22, 97 [1950].

³⁾ S. diese Ztschr. 61, 38 [1949].

H. NONNENMACHER, Ludwigshafen: *Gasphasehydrierung von Erdöl und Hydroforming.*

Es wurde die Entwicklung des Hydroforming-Verfahrens in Deutschland, die in Anlehnung und als Ergänzung an die Gasphasehydrierung erfolgte, dargestellt. Die Anwendungsbereiche des Hydroforming-Verfahrens, insbes. die Klopfwertverbesserung von straight run- und Hydrierbenzinen aus Erdöl wurden besprochen. Die Herstellung reiner Aromaten und die Raffination von Benzinen und Mittelölen wurde gestreift

G. R. SCHULTZE, Hannover: *Zur Theorie der Schmierfette.*

Schmierfette galten bisher allgem. als kolloidale Verteilungen von Seifen in Mineralölen, die zu Geleien erstarrt sind. Demgegenüber wird gezeigt, daß sich alle Eigenschaften von Schmierfetten völlig zwanglos deuten lassen, wenn man einen kristallinen Aufbau der Gerüstbauteilchen zugrunde legt und die modernen molekulartheoretischen Vorstellungen über die wirksamen Kräfte auf das Kristallgitter anwendet.

E. TERRES, Karlsruhe: *Zur Kennnis der Zusammensetzung des Festparaffins aus Mineralölen und Schwelteeren.*

Es wurden Zerlegungsmethoden auf der Grundlage fraktionierter Kristallisation aus selektiven Lösungsmitteln ausgearbeitet. Diese Zerlegungsanalyse wurde an dem verhältnismäßig einheitlich zusammengesetzten Paraffin der Braunkohlenschwelteere erstmalig mit Erfolg angewandt.

Das Braunkohlenparaffin besteht hiernach aus geradkettigen Paraffinen und den Homologen nur eines Isoparaffin-Typs, während die schwere Dieselölfraktion aus verschiedenen Isoparaffinen hauptsächlich der Molekulgröße C_{12} bis C_{18} besteht.

Da die thermische Spaltung der Isoparaffin-Homologen des Festparaffins bei der Destillation Normalparaffine kleineren Molekulargewichts sowie niedrigere Isoparaffin-Homologe gleicher Struktur liefert, wird geschlossen, daß dieses Isoparaffin ein einseitig verzweigtes Paraffin ist und daß die Destillation eine Spaltung im geraden Teile der Paraffinkette verursacht.

Die Mineralölparaffine aus vier aufeinander folgenden Schmierölfaktionen desselben Rohöls sind komplizierter zusammengesetzt; sie enthalten neben geradkettigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen eine ganze Reihe von Isoparaffinen. Die angewandte Zerlegungsmethode gestattet eine quantitative Zerlegung der Versuchsmaterialien. Die Molekulargewichte der isolierten Einzelbestandteile betragen etwa 250 bis 700.

H. LUTHER, Braunschweig: *Viscosität und chemische Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe.*

Es steht eine große Zahl verhältnismäßig reiner Kohlenwasserstoffe verschiedenster Konstitution für eine Auswertung über die Abhängigkeit der Viscosität und des Viscositäts-Temperaturverhaltens von der Konstitution zur Verfügung. Der Auswertung steht aber bis heute das Fehlen absoluter Vergleichsmaßstäbe im Wege. Durch das verschiedene Viscositätsverhalten kann z. B. der Vergleich der Viscosität zweier Kohlenwasserstoffe bei gleicher Temperatur zu Irrtümern führen. An verschiedenen Kohlenwasserstoffen der C_8 -, C_{16} -, C_{25} - und C_{36} -Reihen werden die Beurteilungsmöglichkeiten und ihre Grenzen diskutiert. Es wird auf eigene Versuche eingegangen, über Ähnlichkeitsbeziehungen das Theorem der übereinstimmenden Zustände in Bezug auf die Viscosität für einen ersten allgem. Vergleich heranzuziehen, von dem aus spezifische Eigenschaften der Einzelsubstanzen erklärt werden könnten. Die bisher verallgemeinert aufgestellten Regeln über das Verhältnis von Viscosität und Konstitution, wie die Viscositäts erhöhung durch Hydrierung olefinischer, cyclo-olefinischer oder aromatischer Bindungen, die Viscositätsminderung durch Kettenverzweigungen u. a. werden in einer beträchtlichen Anzahl von Fällen nicht erfüllt. Solange nicht ein brauchbarer Ansatz für die Theorie mehratomiger Flüssigkeiten besteht, und die Kenntnis der Molekülstruktur und ihre Änderung in Flüssigkeiten unvollständig ist, sind allgem. Regeln unvollkommen.

G. SPENGLER und **K. KRENKLER**, München: *Über die selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen. (Vorgetr. von G. Spangler).*

Als geeignete Adsorptionsmittel zur selektiven Adsorption in flüssiger Phase wurden Kieselgel und Aktivkohle ermittelt. Sie sprechen auf feine Strukturunterschiede an und ergänzen sich, so daß die Voraussetzungen für eine adsorptive Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen gegeben sind.

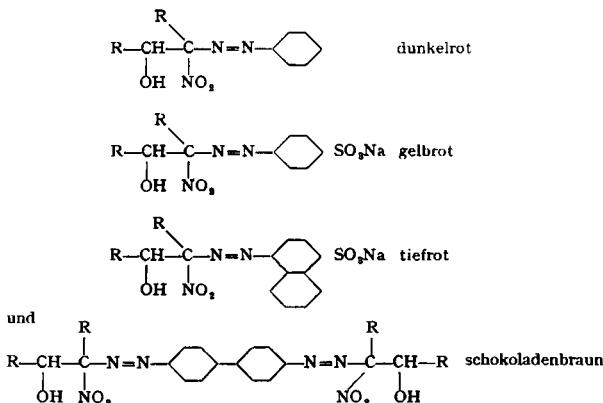
Apparatur und Versuchsbedingungen einer Adsorptionsanalyse der Benzine und anderer Kohlenwasserstoffgemische für die Bestimmung des Aromaten- und Olefingehaltes werden beschrieben. Auch die Beurteilung, ob das Benzin vorwiegend aus Kettenparaffinen, Isoparaffinen oder Naphthenen besteht, erscheint möglich.

H. WEGHOFER, Düsseldorf: *Einiges über die Anlagerung von N_2O_4 an olefinische Doppelbindungen.*

Die Reaktionsprodukte von N_2O_4 mit olefinischen Kohlenwasserstoffen sind: 1) Nitrosate, 2) Nitroalkohole und 3) Dinitro-Verbindungen, wobei das Verhältnis, in dem die drei Addukte entstehen, in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Zusätze usw.) und vermutlich auch der Struktur des Olefins abhängt.

Mit den Nitroalkoholen aus Fischer-Tropsch-Heptenen wurden verschiedene Umsetzungen durchgeführt. Sehr glatt gelingt die Anlagerung von Formaldehyd in butylalkoholischer Lösung, wobei eine Dioxy-Nitroverbindung entsteht. Das Wasserstoffatom, das am selben C-Atom steht wie die Nitro-Gruppe – aber auch nur dieses – läßt sich leicht durch Halogenen ersetzen. Die chlorierten Produkte lassen sich fast quantitativ

mit Aminen kondensieren. Die Kupplung der Nitroalkohole mit Diazo-Verbindungen führt bei tiefer Temperatur zu echten Azoverbindungen. Hergestellt wurden z. B.:



Sehr leicht bilden sich durch einfache Fällung aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Nitroalkohole Schwermetallsalze. So das grüne Kupfersalz, das gelbgrüne Nickelsalz, das rote Silbersalz, welches licht- und wärmeempfindlich ist und bald einen Silber-Spiegel ausscheidet.

Lu. [VB 160]

Göttinger Chemische Gesellschaft

269. Sitzung am 19. 11. 1949

H. BROCKMANN, Göttingen: *Über den stufenweisen Abbau von Polypeptiden.*

Durch die Erkenntnis, daß eine Anzahl von Antibiotika Polypeptidstruktur besitzen, gewinnen Methoden zur Konstitutionsermittlung von Polypeptiden auch über den Rahmen der Eiweißchemie hinaus an Bedeutung. Das ideale Verfahren zur Konstitutionsermittlung wäre der stufenweise hydrolytische Abbau eines Peptides von einem Ende der Kette her. Dies ist nur möglich, wenn durch Verknüpfung der freien Amino- oder Carboxyl-Gruppe mit einer geeigneten Komponente die nächste Säureamid-Bindung gegen hydrolytische Einflüsse so labil wird, daß sie unter Bedingungen gelöst wird, unter denen die anderen Säureamid-Bindungen intakt bleiben. **M. Bergmann** fand, daß Phenylisocyanat-Derivate von Dipeptiden durch Salzsäure leicht gespalten werden. Dabei bildet sich aus der Aminosäure, die mit dem Phenylisocyanat-Rest gekuppelt war, ein Phenyl-hydantoin-Derivat. Es wurde versucht, diese Spaltung im Anschluß an frühere Versuche von **Abderhalden** und **Brockmann** auf Tripeptide anzuwenden. Für das Phenylisocyanat-Derivat des Alanyl-glycyl-leucins und des Leucyl-valyl-alanins konnten Bedingungen ausfindig gemacht werden, unter denen die Aminosäure mit der freien Amino-Gruppe als Phenyl-hydantoin abgespalten wurde, während das restliche Dipeptid (Glycyl-leucin bzw. Valyl-alanin) erhalten blieb. Die Dipeptide ließen sich durch Überführung in das Phenylisocyanat-Derivat und Abbau mit alkoholischer HCl ihrerseits in der gleichen Weise abbauen. Die Abbaubücher konnten mit 100 mg Substanz in präparativem Maßstab durchgeführt werden. Der Verlauf der Spaltungsreaktion wurde durch Amino-N-Bestimmung und mit Hilfe des Papierchromatogramms verfolgt. Die Methode soll auf höhere Polypeptide und verschiedene substituierte Phenylecyanat-Derivate ausgedehnt werden.

TH. FÖRSTER, Göttingen: *Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle¹⁾.*

H. HAHN, Heidelberg: *Röntgenographische Untersuchungen an Chalkogeniden des Galliums, Indiums und Thalliums.*

Von den Chalkogeniden des 3-wertigen Galliums, Indiums und Thalliums waren bisher nur die Strukturen der Oxyde bekannt. Bei Untersuchungen über ternäre Chalkogenide dieser Metalle konnten auch die Strukturen weiterer binärer Chalkogenide aufgeklärt werden. Ge_2S_3 ist dimorph, es hat Wurtzit- und Zinkblendestruktur. Die Umwandlungs temperatur liegt zwischen 500 und 600°. Ge_2Se_3 und Ge_2Te_3 haben nur Zinkblendestruktur. Die Wurtzitstruktur wurde beim Ge_2S_3 zum ersten Mal an einer Verbindung komplizierterer Zusammensetzung beobachtet. In_2S_3 ist ebenfalls dimorph. Die Hochtemperaturmodifikation hat ein Spinellähnliches Gitter und ist dem $\gamma-Al_2O_3$ und $\gamma-Fe_2O_3$ isotyp. Die Tieftemperaturmodifikation ist in seiner Struktur dem $\gamma'-Al_2O_3$ sehr ähnlich. Sie unterscheidet sich von der Hochtemperaturmodifikation nur durch eine ungeordnete Verteilung des Indiums über die Lücken des Schmelzgitters. Die Tieftemperaturmodifikation ist hygroskopisch, sie geht oberhalb 300° irreversibel in die andere Modifikation über. Beim In_2S_3 wurde die Spinellstruktur zum ersten Mal an einem Sulfid dieser Zusammensetzung beobachtet. In_2Te_3 hat Zinkblendestruktur. Eine Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen mit Wurtzit- bzw. Zinkblendestruktur läßt erkennen, daß die Zinkblendestruktur bevorzugt bei den Verbindungen auftritt, bei denen besonders große Polarisationseffekte auftreten.

Röntgenographische Untersuchungen an den Systemen Tl/S , Tl/Se und Tl/Te ergaben keine Anhaltspunkte für die Existenz der Verbindungen Tl_2S_3 , Tl_2Se_3 und Tl_2Te_3 . Röntgenographisch ließen sich entgegen den älteren Literaturangaben nur folgende Verbindungen nachweisen: Im System Tl/S : Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS und TlS_2 . TlS ist dem von

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 62, 301, 325 [1949].