

noch nicht ganz in Deckung gegangen, als eine äußerst heftige Explosion erfolgte, die die Apparatur vollständig zerstörte. Glassplitter durchschlugen selbst auf 3 m Entfernung starkwandige Glasflaschen. Nur dank der Tatsache, daß die Destillation hinter einem starken Schutzschild ausgeführt wurde, blieben die Verletzungen des Mitarbeiters durch Glassplitter leichterer Natur.

**Lehre:** Keine Destillation eines Peroxydes ohne Schutzschild. Temperatur des Heizbades keinesfalls über 100 °C. Bei irgendwelchen Anzeichen eines unvorhergesehenen Verlaufs sofort in Deckung gehen.

2.) Ein anderer Mitarbeiter stellte unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln nach der Vorschrift von *Harries*<sup>2)</sup> Äthylenezonid her. Die Darstellung verlief völlig normal. Das Ozonid wurde

<sup>2)</sup> C. *Harries* u. R. *Kötschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3305 [1909].

nach Entfernung des als Lösungsmittel verwendeten Methylchlorids i.V. bei 50 °C in eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage überdestilliert, wo es in einem kleinen Reagenzglas (9×40 mm) aufgefangen wurde. Am andern Tag sollte das Ozonid (ca. 500 mg) in ein anderes Gläschen ähnlicher Größe umgegossen werden. Trotz aller Vorsicht erfolgte hierbei eine von einem starken Lichtblitz begleitete heftige Explosion. Die Glassplitter der beiden Reagenzgläser verursachten an Händen und Gesicht des Mitarbeiters zahlreiche stark blutende Schnittwunden. Dank des Tragens einer Schutzbrille blieben die Augen unverletzt.

**Lehre:** Äthylenezonid ist in ungewöhnlichem Maße stoßempfindlich. Auf seine Isolierung sollte nach Möglichkeit verzichtet werden. Nicht nur Augen, sondern auch Hände und Gesicht schützen. Nicht nur die Destillation, sondern alle Operationen hinter einem Schutzschild durchführen.

Eingeg. am 16. Juli 1953 [Z 77]

## Versammlungsberichte

### Deutsche Bunsengesellschaft

vom 14.—17. Mai 1953 in Duisburg

An der 52. Hauptversammlung nahmen etwa 700 Personen teil, darunter 25 aus der Ostzone und 50 Ausländer. Dr.-Ing. E. h. M. Pier, dem die Funsagedenkmünze verliehen wurde, hielt einen kurzen Vortrag über die Entwicklung der technischen Methanol-Synthese und der Hochdruckhydrierung von Kohle. Es wurden etwa 60 Vorträge gehalten. Die Hauptvorträge gruppieren sich um das Thema „Physikalisch-chemische Grundlagen der technischen Reaktionsführung“\*); Kurvvorträge behandelten Themen aus allen Gebieten der physikalischen Chemie.

#### Aus den Vorträgen:

**E. WICKE** und **K. HEDDEN**, Göttingen: *Die Bedeutung der inneren Oberflächen und der Diffusion für die Verbrennung und Vergasung poröser Kohlen* (vorgetr. von K. Heden).

Bei der Vergasung poröser, spektralreiner Kohle mit CO<sub>2</sub> nimmt die Umsatzgeschwindigkeit einer bestimmten Ausgangsmenge mit wachsendem Abbrand beträchtlich zu und durchläuft schließlich ein Maximum. Diese Aktivierung kann quantitativ auf eine Zunahme der inneren Oberfläche infolge des Abbrandes zurückgeführt werden. Vergleichbare Messungen müssen daher bei gleichem Abbrand, d. h. bei gleicher innerer Oberfläche, am besten im Gebiet des Maximums durchgeführt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit hängt wesentlich davon ab, ob die chemische Oberflächenreaktion oder die Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Durch geeignete Versuchsbedingungen können sowohl für die CO<sub>2</sub>-Vergasung als auch für die O<sub>2</sub>-Verbrennung beide Fälle realisiert und die Aktivierungsenergien der Oberflächenreaktion ermittelt werden. Dabei ergibt sich für die *Boudouard*-Reaktion ein Wert von 86 kcal/Mol zwischen 1000 und 1100 °C und für die Verbrennung ein Wert von 58 kcal/Mol zwischen 600 und 700 °C. Die Häufigkeitsfaktoren beider Reaktionen in diesen Temperaturgebieten sind innerhalb der Meßgenauigkeit einander gleich.

**E. WICKE** und **M. ROSSBERG**, Göttingen: *Primär- und Sekundärreaktionen bei der Wasserdampfvergasung von Kohle* (vorgetr. von M. Rossberg)<sup>1)</sup>.

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wurde die Methode des durchströmten Kohlekanals angewandt. Strömungsgeschwindigkeiten: um 20 und 100 m/sec; Temperaturen: 1000–1400 °C; Drucke: 0,15 und 1 atm. Die Abgasanalysen erwiesen CO (neben H<sub>2</sub>) als überwiegendes Primärprodukt. Das daneben gefundene CO<sub>2</sub> (4 bis 25 % der CO-Bildung) entsteht nicht durch eine nachgeschaltete Wassergasreaktion im homogenen Gasraum, sondern in einem zweiten Schritt der Primärreaktion ebenfalls an der Kohleoberfläche. Die Meßergebnisse lassen sich durch einen einfachen Reaktionsmechanismus deuten, dessen wesentliches Kennzeichen eine vorgelegerte chemische Adsorption des Wasserdampfes mit anschließender Oxydation der Kohleoberfläche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist.

**W. MORAWIETZ**, Duisburg: *Die Oxydation von Eisen-sulfid mit Schwefeldioxyd zu Schwefel-Dampf*.

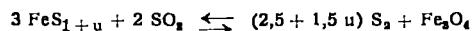
Aus dem Pyrit läßt sich nur ein Teil des Schwefels durch direkt Dissoziation abtrennen. Unterhalb einer Zusammensetzung von etwa FeS<sub>1,20</sub> fällt der Schwefel-Druck stark ab, so daß es bei wenigen

<sup>1)</sup> Darüber wird in der Zeitschrift „Chemie-Ingenieur-Technik“ in einem zusammenfassenden Aufsatz aus der Feder von W. Brötz berichtet.

<sup>1)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 63, 288 [1951]; 64, 279 [1952].

ger als 1000 °C nicht möglich ist, durch reine Dissoziation direkt zum Metall zu gelangen. Wenn man das entstehende Eisen als Oxyd bindet, erhöhen sich die Schwefel-Drucke wesentlich. Die Reaktion muß in Gegenwart von Schwefeldioxyd vorgenommen werden, da elementarer Sauerstoff nur in dem Maße auftreten kann, wie es das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefeldioxyds zuläßt.

Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß bei Gegenwart von Schwefeldioxyd von Normaldruck zwischen 600 bis 1000 °C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als stabiles Oxydationsprodukt auftritt. Wegen der ausgedehnten Homogenitätsbreite des Eisenmonosulfids verläuft die Reaktion nicht nach einer ganzzähligen stöchiometrischen Gleichung. Sie ist also zu formulieren:



Die Schwefel-Drucke des Reaktionsgleichgewichtes wurden von 620 bis 920 °C nach der Mitführungsmethode mit einer speziellen Vakuumthermowaage bestimmt. Der SO<sub>2</sub>-Druck wurde zwischen 0,1 und 0,9 Atm. variiert. Die Vakuumthermowaage ist eine normale analytische Waage, die den Bedingungen des Arbeitens unter Vakuum und bei höheren Temperaturen angepaßt ist. Sämtliche Gewichte können von außen aufgelegt werden. Ein kleiner Aufzugsmotor gestattet das Einfahren des Wägegutes in den vorgeheizten Reaktionsofen. Die Dämpfung wird durch einen permanenten Magneten erreicht. Die Reaktionstemperatur wurde besonders sorgfältig auf etwa 0,3 °C geregelt, da Temperaturänderungen störende Gewichtsänderungen im Reaktionskörper hervorrufen. Die Gleichgewichtszusammensetzung des Eisen-sulfids in Gegenwart von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist vom SO<sub>2</sub>-Druck und von der Temperatur abhängig; zwischen 620 und 920 °C und für SO<sub>2</sub>-Drucke zwischen 0,1 und 0,9 atm wurde sie in gesonderten Versuchen bestimmt. Sie variiert zwischen FeS<sub>1,08</sub> und FeS<sub>1,18</sub>. Die Gleichgewichtsschwefeldrucke steigen bei 0,9 atm SO<sub>2</sub> und 620 bis 920 °C von 5 auf 28 Torr. Die Reaktion ist mit etwa 33 kcal endotherm.

An Reaktionskugeln von ca. 1 cm Durchmesser wurde die Kinetik der Reaktion untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt durch die Gasdiffusion in den Porenkanälen des gebildeten Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Der Bruttodiffusionskoeffizient in der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht ist stark abhängig vom Porenvolumen und steigt etwa mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur. Der Reaktionsverlauf läßt sich nach dem sphärischen Analogon des 1. Fickschen Gesetzes quantitativ interpretieren.

**W. KAUFMANN**, Frankfurt-Griesheim: *Probleme der Umnetzung in der Technik*.

Die Umnetzung, d. h. die Abdämpfung einer Flüssigkeit von einer festen Oberfläche durch eine andere, die mit der ersten nicht mischbar ist (Hydrophobierung bzw. Hydrophilierung der festen Oberfläche), spielt in der Technik eine bedeutende Rolle. So wird das Wasser aus wasserreichen Farbstoffpasten durch Behandeln mit organischen Flüssigkeiten in Knetmaschinen zum größten Teil entfernt („Flushen“) und nasse Feinkohle beim innigen Vermischen mit Ölen in eine aschearme Kohle Öl-Phase und eine wässrige Asche-Dispersion getrennt (Winnacker- bzw. Konvertol-Verfahren). Auch die Flotation macht in ihrer ursprünglichen und in der jetzt in Amerika als „Kerosine-Flotation“ bekannten Ausführung von der Umnetzung Gebrauch. In der Erdölindustrie beruht das Säubern von Sonden und das Waschen von Ölsanden

auf Umsetzungsscheinungen. – Da bei technischen Umsetzungsvorgängen genügend Zeit verbleibt, damit sich das Lösungsgleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen sowie ihr Adsorptionsgleichgewicht mit dem Feststoff einstellt, erscheint die Messung des stabilen Randwinkels nach einem der aus der Flotationstechnik bekannten Verfahren als das Nächstliegende, um Umsetzungsflüssigkeiten bzw. die Umsetzung fördernde Zusätze quantitativ auf ihre Wirksamkeit zu prüfen. Liegt der Feststoff in größeren Stücken vor, so stehen zahlreiche, in jüngster Zeit verfeinerte Methoden zur Randwinkelmessung zur Verfügung. Diese Methoden scheiden aus, wenn der Feststoff ein feines Pulver ist. Hier kann das Meßverfahren nach *Bartell* und *Osterhof* weiterführen. Die Methode von *Enslin* gibt nur Werte für den progressiven Randwinkel, der vielleicht in manchen Fällen mit dem statischen parallel geht. Die Wärmetonung des Umsetzungsvorganges läßt sich, sofern die Oberflächenentwicklung des Feststoffes durch Aufmahlung genügend weit getrieben wird, leicht messen. Sie gibt zwar nur Aufschluß über die Änderung der totalen und nicht der freien Oberflächenenergie, sie dürfte aber in vielen Fällen zu Abschätzungen brauchbar sein.

*P. BRAUER*, Mosbach und Karlsruhe: *Über Fremd-Ionen in Ionenkristallen.*

Die Aufnahmefähigkeit verschiedener Ionenkristalle für Fremd-Ionen kann außerordentlich verschieden sein. Entzieht man z. B. einer gesättigten  $\text{KCl}$ -Lösung, der man etwas  $\text{TiCl}_3$  zugesetzt hat, Wasser, so findet man praktisch alles  $\text{Ti}$  in dem sich bildenden Bodenkörper. Stellt man den entsprechenden Versuch mit  $\text{NaCl}$  an, so verbleibt praktisch alles  $\text{Ti}$  in der Mutterlauge. Das Umgekehrte beobachtet man, wenn man  $\text{TiCl}_3$  durch  $\text{MnCl}_2$  ersetzt usw. Die das Gleichgewicht derartiger Reaktionen steuernde freie Energie wird maßgeblich beeinflußt durch die Energie, die zur Bildung einer Fremdionen-Störstelle im Wirtskristall notwendig ist. Ein auf einem Gitterplatz eingebautes Fremdion (oder auch eine Ionenlücke) verzerrt das Wirtsgitter infolge abweichender Ladung und Größe. Seine Energie ist deshalb verschieden von der Gitterenergie des gittereigenen Ions. Während des Aus- und Einbaus von Ionen verändern die Gitterbausteine ihre Lage und Polarisation, was bei Berechnung der Ein- und Ausbuarbeit zu berücksichtigen ist. Bei Steinsalzgittern wurden diese Energien unter der Annahme berechnet, daß die Ionen geladene, polarisierbare Kugeln verschiedener charakteristischer Größe sind. Da weder nach den üblichen gittertheoretischen Methoden (wegen Aufhebung der strengen Periodizität) noch ausschließlich nach den Methoden der Kontinuumstheorie (wegen des Versagens der Kontinuumstheorien in der Nähe der Störstellen) gearbeitet werden konnte, wurde nach Vorschlag von *N. F. Mott* und *M. J. Littleton*<sup>2)</sup> in der Umgebung der Störstelle mit diskreten Ionen, in weiterer Entfernung jedoch kontinuierlich gerechnet. Die Theorie enthält somit keine willkürlichen Konstanten und berücksichtigt Ladung, Größe, Polarierbarkeit und eventuell die Ionisierungsarbeit der Ionen. Vorläufige Ergebnisse sind: richtige Beschreibung bzw. richtige Voraussage der unterschiedlichen Wertigkeit der Seltenen Erden in den Erdalkalichalkogeniden, ferner richtige Beschreibung des unterschiedlichen Verhaltens von Alkalihalogeniden bei dem Einbau von  $\text{Ti}$  oder  $\text{Mn}$ , wozu auch neues experimentelles Material beigebracht wurde.

*H. GERISCHER*, Göttingen: *Zum Mechanismus der Entladung von Komplex-Ionen.*

Die Entladung komplexer Ionen unterscheidet sich nur darin von der Entladung einfacher Ionen, daß an Stelle der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle der inneren Hydrat-Hülle die Moleküle oder Ionen des Komplexbildners in die Phasengrenzreaktion eintreten. Die Konzentration des Komplexbildners ist daher mitbestimmend für die Geschwindigkeit der Entladung. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Entladungsreaktion an der Phasengrenze wird zweckmäßig charakterisiert durch die Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential. Aus der Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Konzentration des Komplexbildners kann man Rückschlüsse auf den entladungsbestimmenden Schritt, d. h. bei Komplex-Lösungen, in denen fast stets Komplex-Ionen verschiedener Koordinationszahl zugegen sind, auf den entladungsbestimmenden Komplex ziehen.

Untersuchungen an Zn- und Cd-Amalgam-Elektroden in Lösungen ihrer komplexen Salze zeigten, daß die Entladung bevorzugt über bestimmte Komplex-Verbindungen niederer Koordinationszahl läuft, auch wenn diese, verglichen mit den anderen Komplex-Ionen, in nur sehr geringer Konzentration zugegen sind.

<sup>2)</sup> Trans. Faraday Soc. 34, 485 [1938].

*H. STREHLOW*, Göttingen: *Über elektrochemische Analogien zwischen nichtwässrigen Elektrolytlösungen und Ionenaustauschern.*

Als Modell für elektrophysiologische Membranen wurden vor allem von *Beutner* ein Dreiphasensystem wäßrige – nichtwässrige – wäßrige Elektrolytlösung vorgeschlagen. Ein quantitatives Verständnis der Potentialdifferenz zwischen den beiden wäßrigen Lösungen gewinnt man, wenn man das System als Analogon zu den Ionenaustauschern auffaßt. Die Rolle der Fest-Ionen, die durch Hauptvalenzen auf die Ionenaustauscherphase beschränkt sind, übernehmen dabei „oleophile“ Salze, d. h. Salze, die auf Grund chemischer Verwandtschaft des einen Ions mit dem nichtwässrigen Solvens in diesen besser löslich sind als in Wasser. Vorr. wählte als Versuchssystem mit Wasser gesättigtes Chinolin, das Chininhydrochlorid als oleophile Elektrolyten enthielt, und  $\text{LiCl}$ -Lösungen verschiedener Konzentration als wäßrige Außenlösungen. Bei hohen Konzentrationen an Chininhydrochlorid verhält sich die Chinolin-Phase näherungsweise wie eine semipermeable Membran, während bei geringen Konzentrationen des oleophilen Elektrolyten sich im wesentlichen das Diffusionspotential des durch das Chinolin diffundierenden  $\text{LiCl}$  ausbildet. Die Verhältnisse sind qualitativ ähnlich denjenigen bei den Ionenaustauschern. Quantitativ muß die Formel für das Membranpotential von *Meyer-Sievers* und *Theorell* allerdings abgeändert werden, da erstens die Ionen des oleophilen Elektrolyten im Gegensatz zu den Fest-Ionen eines Ionenaustauschers beweglich sind und da zweitens die Löslichkeit des oleophilen Elektrolyten in Wasser nicht vernachlässigbar klein ist. Die Theorie wurde für diese Effekte modifiziert; die berechneten Membranpotentiale stimmen mit den gemessenen Werten befriedigend überein. Es ist möglich, daß die in biologischen Objekten vorkommenden relativ hohen elektrischen Potentialdifferenzen ihre Ursache in derartigen Dreiphasensystemen haben.

*K. CRUSE* und *W. HEBERLE*, Aachen: *Quantitative Kathodenstrahl-Polarographie* (vorgetr. von K. Cruse).

Ausgehend von den bekannten Charakteristika der üblichen Polarographie wird auf die Besonderheiten oszilllographischer Polarogramme eingegangen, in denen sich vor allem die schnelle sekundliche Änderung der angelegten polarisierenden Spannung widerspiegelt, so daß an Stelle der bekannten Stromspannungskurven mit Stufen stets Spitzen auftreten. Für ihre Höhe gilt an Stelle der *Ilovic*-Gleichung eine analoge, von *J. E. B. Randles*<sup>3)</sup> näher untersuchte Beziehung, nach welcher für den Spitzenstrom gilt:

$$i_s = k \cdot m^{2/3} t^{2/3} D^{1/2} \cdot c \cdot V^{1/2}$$

wenn  $V$  die sekundliche Spannungsänderung bedeutet und reversible Elektrodenreaktion angenommen wird.

Wird als Spannungsquelle ein Kippgenerator mit streng linearisierter Kippspannung verwendet und nach *P. Delahaye*<sup>4)</sup> mit dauernd anliegender Kippspannung gemessen, so ergeben sich ebenso konzentrationsproportionale Spitzenhöhen wie nach der von *L. Airey*<sup>5)</sup>, *Randles*<sup>6)</sup> und *F. C. Snowden* und *H. T. Page*<sup>7)</sup> beschriebenen Methode, bei der ein von der Tropfengröße unabhängiger Spitzenstrom erhalten wird, indem man nur einen Spannungsduurchlauf je Tropfen anlegt. Die Kippspannung ist mit dem Fall des Quecksilbertropfens synchronisiert. Der beim Tropfenfall auftretende Spannungsimpuls setzt ein Verzögerungsrelais in Tätigkeit, welches derart eingestellt werden kann, daß die Kippung erst kurz vor dem Tropfenfall anliegt, der Generator während der übrigen Zeit aber gesperrt ist. Die Gleichung von *Randles* ist – reversible Elektrodenreaktion vorausgesetzt – bei Messungen nach beiden Methoden (der „Kipp“- und der „Impuls“-Methode) erfüllt, wenn für die Einschaltung einer Ruhepause zwischen zwei aufeinander folgenden Kippungen gesorgt wird, was durch Spannungsbegrenzer gelingt (zwei Dioden in gekreuzter Schaltung und Abgleich durch Widerstände).

Es wird ein Gerät beschrieben, das einfach durch Umlegen eines Schalters nach beiden Methoden zu messen gestattet. Die in einem selbständig oder fremd erregbaren Röhrengenerator erzeugte lineare Kippspannung wird über einen Gegentaktgleichspannungsverstärker der Horizontalablenkung einer Bildröhre zugeleitet (Spannungskoordinate) und gleichzeitig zur Erzeugung eines dem Zellstrom proportionalen Spannungsaufbaus an einem mit der Zelle in Reihe geschalteten Kompensationswiderstand verwendet, der über einen zweistufigen Gegentakt im Gegentakt-A-Betrieb mit Phasenausgleich der Vertikalablenkung zugeleitet wird (Stromkoordinate). Die Synchronisation des Einzelimpulses mit dem Tropfenfall wird durch ein Phantastron erzielt, welches den unselfständig geschalteten Kippgenerator jeweils zur Kippung veranlaßt.

<sup>2)</sup> Trans. Faraday Soc. 44, 322 [1948].

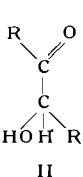
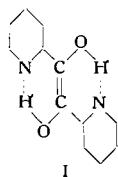
<sup>3)</sup> J. physic. Colloid-Chem. 53, 1279 [1949].

<sup>4)</sup> Analyst 72, 304 [1947]. <sup>5)</sup> Analytical. Chem. 22, 969 [1950].

Das Gerät ist für einen Frequenzbereich von 3–300 Herz ausgelegt. Das Zellnullpotential ist von + 0,5 bis –1,0 V varierbar, d. h. bei einem Amplitudenspektrum von 2,5 V können Oxydations- und Reduktionspotentiale zwischen + 0,5 und –3,5 V gemessen werden. Die Bezugselektrode liegt an Erde. 10 mm Bildhöhe entsprechen bei höchster Verstärkung  $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}^2$ .

*W. LÜTTKE* und *H. MARSEN*, Freiburg: *Spektroskopische Untersuchung der Struktur einiger Acyloine* (vorgetr. von *W. Lüttke*).

Wie Cramer und Mitarbeiter sowie Mathes, Klein und Sauermilch feststellten, verhält sich das  $\alpha$ -Pyridin in seinen chemischen Reaktionen wesentlich anders als die meisten sonstigen Acyloine; es ist z. B. sehr leicht oxydierbar und zeigt keine Carbonyl-Reaktionen. Diese Beobachtungen machen für das Pyridin eine Endiol-Struktur I wahrscheinlich. Mit Hilfe vergleichender Ultra-

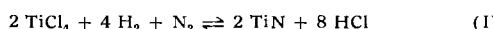


rot-, Ultraviolet- und Dipol-Messungen konnte nun nachgewiesen werden, daß dem Pyridin in der Tat die durch doppelte Chelation stabilisierte Struktur I zukommt, während die übrigen untersuchten Acyloine (darunter das Furoin) in der Ketoform II vorliegen.

Die Ausnahmestellung des Pyridins, insbesondere gegenüber dem Furoin, hat ihren Grund in der stark ausgeprägten Proton-Acceptor-Fähigkeit des Stickstoff-Atoms im Pyridin-Ring, die dem Sauerstoff-Atom im Furan-Ring fehlt. Dies wird durch neue vergleichende UR-Messungen der Hydroxyl-Absorption des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln belegt.

*A. MÜNSTER*, Frankfurt/M.: *Oberflächenschichten aus hochschmelzenden Titan-Verbindungen*.

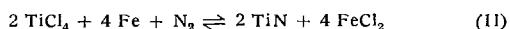
Auf hoherhitzten Oberflächen kann man nach:



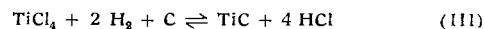
Titanitrid abscheiden. Als Träger diente bei den älteren Untersuchungen (soweit Angaben vorliegen) Wolframdraht; als Reaktionstemperatur wird 1100–1700 °C angegeben. Die ther-

?) Eine ausführlichere Beschreibung des Polarographen erscheint a.a.O.

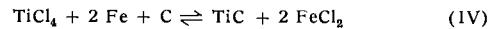
modynamische Rechnung zeigt, daß das Gleichgewicht (I) noch bis herab zu etwa 500 °C günstig für die Nitrid-Bildung liegt. Es gelang, noch bei 650 °C zusammenhängende Schichten aus TiN zu erhalten. Bei der Verwendung von Eisen als Grundmaterial spielt die Reaktion



eine bedeutsame Rolle. Diese Reaktion konnte auch isoliert ausgeführt werden. Das Gleichgewicht verschiebt sich (im Gegensatz zu (I)) mit steigender Temperatur nach links. Durch geeignete Reaktionsführung gelingt es, poröse Schichten zu erhalten, deren Dicke, je nach den Bedingungen, zwischen einigen  $\mu$  und ca. 100  $\mu$  liegt. Die Schichten bestehen, unabhängig von der Herstellungstemperatur, im wesentlichen aus stöchiometrischem TiN. Sie zeigen metallisches Aussehen und messinggelbe Farbe; unter bestimmten Bedingungen sind sie völlig glatt und glänzend. Die Mikrohärte der Schichten beträgt ca. 1400 kg/mm<sup>2</sup>. Trotzdem zeigen sie eine außerordentliche Haftfestigkeit und Deformierbarkeit sowie eine hervorragende Ölfestigkeit. Die Schichten sind sehr korrosionsbeständig (insbes. gegen HCl). Bei dünnen Schichten (einige  $\mu$  Dicke) setzt an der Luft oberhalb 500 °C langsame Oxydation ein. Die Gitterkonstante des TiN wurde an aufgewachsenen Schichten zu  $a = 4,235 \pm 0,001$  bestimmt. Die Schichten besitzen eine Textur, die durch das Grundmaterial bestimmt wird und nach außen abklingt. Bei induktiver Beheizung der Probe bildet sich außen eine neue Textur aus, die von der durch das Grundmaterial bedingten verschieden ist. Die Ursache dieser Erscheinung konnte noch nicht geklärt werden. Verwendet man Gußeisen (Grauguß) als Grundmaterial, so erhält man dichte Schichten aus Titancarbid entsprechend den Bruttoreaktionen



und



Diese Gleichgewichte zeigen eine analoge Temperaturabhängigkeit wie (I) und (II). Die unter der Schicht liegende Zone des Grundmaterials wird bei der Bildung von TiC weitgehend entkohlt. Die TiC-Schichten besitzen eine Mikrohärte von ca. 1800 bis 1900 kg/mm<sup>2</sup>, große Haftfestigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit, dagegen keine Textur. Die Gitterkonstante des TiC wurde zu  $a = 4,314 \pm 0,002$  bestimmt. [VB 479]

## Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

25. und 26. April 1953 in Erlangen

Vor einem Jahre feierten die Naturwissenschaftler der ganzen Welt den 40. Jahrestag der Entdeckung der Röntgenstrahlbeugung an Kristallen durch Max von Laue. Aus diesem Grund stand die im zweijährigen Turnus stattfindende Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde unter dem Leitwort: 40 Jahre Strukturforschung. In seinem einleitenden Vortrag unterstrich der Sektionsleiter, Prof. G. Menzer, München, die Bedeutung des v. Laueschen Ergebnisses und gab einen Überblick über die Entwicklung der Strukturforschung, besonders in den vergangenen 10 bis 15 Jahren.

Daß die Kristallstrukturforschung heute vornehmlich mit hochkomplizierten Problemen zu arbeiten hat, ist natürlich auf die reine Methodik nicht ohne Einfluß geblieben. Fourier- und Patterson-Analysen und -synthesen sind heute das machtvolleste Forschungsinstrument des reinen Strukturforschers. Eine komplette Fourier-Analyse einer Struktur setzt neben der Kenntnis der Streuamplituden der Röntgeninterferenzen auch die Kenntnis ihrer Phasen voraus, die leider nicht gemessen werden können. Die Patterson-Analyse benötigt dagegen die Phasen nicht, liefert aber dafür nur die auf einen Punkt zusammengefalteten Umgebungsfunctionen aller Streuelektronen, d. h. die Patterson-Analyse gibt bestenfalls nur die Abstände aller Atome mit ihren Raumrichtungen, nicht aber die Struktur selbst. Die Lösung des Strukturproblems läuft also darauf hinaus, die Patterson-Analyse eines Kristallbeugungsbildes wieder zu entfalten. Ist diese Entfaltung gelungen, so ist die Frage wichtig, ob dieses Ergebnis eindeutig ist oder nicht. Verschiedene Kristallstrukturen, die das gleiche Patterson-Diagramm (also auch Beugungsbild) liefern, werden homometrisch genannt.

Der Frage der Vorzeichenbestimmung bei der Fourier-Analyse zentrosymmetrischer Kristalle und der Interpretation (= Entfaltung) des Patterson-Diagramms wurde eine besondere Sitzung gewidmet. Prof. W. Nowacki, Bern, gab einen modernen allgemeinen Überblick über die Verfahrenstechnik der Entfaltung von Patterson-Diagrammen. – In einer weiteren Sitzung wurden die homometrischen Strukturen besprochen. Prof. C. Hermann, Marburg,

und Dr. S. N. Bagchi, Calcutta, berichteten über zwei Verfahren zur Auffindung homometrischer Strukturen. Ersterer benutzt dazu das Babinet'sche Prinzip der Optik, mit dessen Hilfe er unter Benutzung einiger gruppentheoretischer Überlegungen Wege angeben kann, die zu homometrischen Strukturen führen. Letzterer wandte das Faltungstheorem der Laplace-Transformation an, für das sich die Bedingungen für homometrische Strukturen sehr leicht angeben lassen. – In der gleichen Sitzung berichtete Dr. R. Hosemann, Berlin, über die Eindeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung. Er wies nach, daß bei zentrosymmetrischen Strukturen für endliche Kristalle eine eindeutige Strukturanalyse dann möglich wäre, wenn man die Intensitätsverteilung beliebig genau messen könnte. Diese Voraussetzung ist für die Praxis zwar nicht erfüllt, jedoch läßt sich für sehr kleine Kristalle mit Idealbau zeigen, daß die Messung der Reflexionsverschiebungen durch die Strukturamplitude eine eindeutige Lösung der Vorzeichenfrage erlaubt.

Auch spezielle Probleme der Strukturanalyse kamen zur Sprache. Dr. H. Müller, Frankfurt, machte durch eine Patterson-Analyse wahrscheinlich, daß von den beiden Strukturvorschlägen für das Tricalciumsilicat der von Jeffrey ausgearbeitete wahrscheinlich ist. Dr. Jumperz, Bonn, führte eine nochmalige Fourier-Analyse an Diamant und Zirkonblende durch, um damit die noch strittige Raumgruppenfrage zu lösen, die nur durch die Feinheiten der Valenzelektronen entschieden werden kann.

Der Vortrag von Dr. K. Schubert, Stuttgart, befaßte sich mit neuen Ergebnissen der Kristallchemie der Legierungen. Bekanntlich kann man die Brillouin-Zonen – das sind Bereiche verbotener Energie und damit auch Bereiche verbotener Wellenlänge (de Broglie-Beziehung) für die Elektronen – so deuten, daß solche Wellenlängen (Energien) für die Elektronen nicht auftreten können, die der Braggschen Gleichung genügen, d. h. an den Netzebenen in den Außenraum reflektiert werden. Da die Elektronen wegen des Pauli-Prinzips auch ohne Temperaturaktivierung bereits sehr hohe Energien besetzen, ist die Energieverteilung der Elektronen ziemlich temperaturunabhängig durch die sog. Fermi-Kugel gegeben. Die verbotenen Energiebereiche bilden