

H-Kerne in $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus welcher sich der Winkel zwischen der H—H-Verbindungsline und der kristallographischen b-Achse zu 47° und der Abstand der H-Kerne zu $1,57 \pm 0,05 \text{ \AA}$ bestimmen läßt. Ferner Schwierigkeiten bei Vorliegen von mehr als zwei Kernen mit magnetischem Moment; als Beispiel der Nachweis der Existenz des Ions $(\text{H}_2\text{O})^+$ in den Kristallen von $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Schließlich wies Vortr. darauf hin, daß diese Kernresonanzen jetzt soweit geklärt sind, daß sie mit Erfolg zur Klärung molekelpophysikalischer Probleme verwendet werden können.

R. MECKE, Freiburg i. Br.: *Die Intensitäten in der Ultrarot-Spektroskopie.*

Aus den Intensitäten ultraroter Schwingungsbanden können Aussagen über die Art der entsprechenden Bindungen gemacht werden. Aus der sog. Integralabsorption kann das Übergangsmoment berechnet werden und aus den Übergangsmomenten von Grund- und Oberschwingungen einer Bindung gewinnt man durch Extrapolation das Bindungsmoment selbst. Mit Hilfe eines empirischen Ansatzes kann das Bindungsmoment in eine ionische, eine polare und eine induktive Komponente aufgeteilt werden. Die Übergangsmomente jeder Komponente variieren charakteristisch in Grund- und Oberschwingungen, so daß aus den gemessenen Werten für eine Bindung der Anteil der drei Komponenten abgeschätzt werden kann. Durch zahlreiche Messungen an X—H-Bindungen konnte dieser Sachverhalt überprüft und bestätigt werden.

L. E. SUTTON, Oxford: *Neuere Ergebnisse in der Untersuchung von Molekülstrukturen durch Elektronenbeugung in Gasen.*

Im Gegensatz zu den festen Stoffen liefert die Elektronenbeugung bei Gasen nur eine skalare Verteilungsfunktion. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten bei der Aufnahme ist das Erfassen des radialsymmetrischen Diagramms selbst nicht einfach, da die eigentliche Verteilungsfunktion mit den normalerweise schwachen Maxima von der steil abfallenden atomaren Streuung überlagert ist. Zu ihrer Eliminierung sind mechanische (rotierender Sektor) und rechnerische Verfahren ausgearbeitet worden. Da Probleme mit mehr als drei Parametern mit Hilfe der Elektronenbeugung kaum noch zu lösen sind, müssen bei komplizierteren Molekülen möglichst viele Parameter aus bereits bekannten Daten (z. B. Spektroskopie) ersetzt werden.

Die Borwasserstoffe sind vielfach untersucht worden, so daß z. B. für das B_2H_6 eine Struktur mit asymmetrischen H-Brücken wahrscheinlich ist. Die Verbindungen des Siliciums zeigen beträchtliche Abweichungen von den nach der Methode der kovalenten Radien berechneten Atomabständen.

Auch im Gebiet der organischen Chemie sind schon zahlreiche Probleme stereochemischer Art mit gutem Erfolg behandelt worden.

E. ROUBINE, Lille: *Spektroskopie im Mikrowellengebiet.*

Nach einem Überblick über Vorteile und Grenzen der Mikrowellen-Spektroskopie wurden die verschiedenen Spektrographentypen (insbes. „Video“- und Starkmodulations-Spektrograph) und ihre Leistungsfähigkeit besprochen. In den letzten drei Jahren gelang es in USA, das Auflösungsvermögen bis $A = 500\,000$ zu erhöhen, die Grenzempfindlichkeit (kleinste Absorptionsintensität $= 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) zu verbessern, die Genauigkeit der Frequenzmessung zu steigern (10^{-7}) und den Frequenzbereich bis auf $300\,000 \text{ MHz}$ ($\lambda = 1 \text{ mm}$) zu erweitern. Die Spektroskopie bei hohen Temperaturen (um 1000°C) wurde behandelt.

G. E. BACON, Harwell: *Neutronenstrahlbeugung zur Untersuchung von Molekülstrukturen.*

Das Verfahren, dessen technische Schwierigkeiten bei Aufnahme und Auswertung geschildert wurden, ist der röntgenographischen Methode bei der Anwendung auf Moleküle, die aus schweren und leichten Atomen bestehen, überlegen, da es auch die Lokalisierung der leichten Atome gestattet.

Vor allem wurde es zur Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallen verwendet; so konnte unter vier vorgeschlagenen Strukturen des Eises das Modell von Pauling bestätigt werden. Hydride schwerer Elemente, Ammoniumhalogenide, KHF_2 und Kaliummonophosphat waren weitere Anwendungsbeispiele. Bei Carbiden schwerer Atome ist es möglich, die Lage des C-Atoms festzustellen. Beugungsversuche an Gasen ergaben bei Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstofftetrafluorid die Atomabstände. Es darf erwartet werden, daß durch den weiteren Ausbau der Technik und vor allem durch Bereitstellung stärkerer Neutronenquellen das Verfahren noch erheblich an Bedeutung gewinnen wird.

Y. CAUCHOIS, Paris: *Röntgen-Spektrum und chemische Bindung.*

Das charakteristische Röntgen-Spektrum ist in erster Linie eine reine Atomeigenschaft, es wirkt sich aber darin auch der Bindungszustand des Atoms aus. Ob und bei welchen Ordnungszahlen dieser Effekt beobachtet wird, ist lediglich eine Frage der Dispersion. Dementsprechend wird man bei Strukturuntersuchungen der Emissionsbanden und Absorptionskanten in Abhängigkeit von Bindungszustand in das ultraweiche Röntgen-Gebiet verwiesen. Viele Festkörper wurden untersucht und umfangreiches Beobachtungsmaterial gesammelt. Wenngleich auch Gesetzmäßigkeiten zwischen Röntgen-Spektrum und Bindungszustand gefunden werden konnten, liegt ein durchgängig gültiger Zusammenhang nicht vor. Es wurde über die theoretischen Grundlagen berichtet und auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die den Bemühungen, das Beobachtungsmaterial zu deuten, entgegenstehen. Dieser Sachverhalt wurde an einigen Beispielen aus der Emissions-²⁾ und der Absorptionsspektroskopie³⁾ erhellt.

E. GRISON, Bergerac: *Die Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallstrukturen.*

Es wurde eine Übersicht gegeben über röntgenographische Bestimmungen der Elektronendichte zur Lokalisierung von Wasserstoff-Atomen in Kristallen. Die Methode beschränkt sich auf Moleküle, die keine schweren Atome enthalten. Bei Harnstoff, Oxyprolin und Threonin konnte die Lage der Wasserstoff-Atome auf $0,1$ bis $0,2 \text{ \AA}$ genau bestimmt werden. Auch der Bindungscharakter der B—H-Bindung in Borwasserstoffen konnte untersucht werden. Wasserstoff-Brücken-Bindungen wurden auch beim Salpetersäuretrihydrat festgestellt. Bei einem Wasserstoff-Atom, das eine Brückenbindung eingeht, wurde bei diesen Untersuchungen keine merkliche Aufweitung der ursprünglichen Bindung beobachtet, es bleibt in einer Entfernung von etwa 1 \AA an das gleiche Sauerstoff- oder Stickstoff-Atom wie vor dem Eingehen der Brückenbindung gebunden.

E. LEDERER, Paris: *Strukturbestimmung organischer Naturstoffe.*

Vortr. gab einen Überblick über die neuesten Methoden, erläutert an zahlreichen Beispielen.

—M. [VB 507]

²⁾ A. Faessler, Naturwiss. 39, 169 [1952].

³⁾ Y. Cauchois, „Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière“, Paris, 1948.

Deutsche Keramische Gesellschaft

Hauptversammlung vom 13. bis 15. September 1958 in Baden-Baden

Die Hauptversammlung wurde am 13. September im Kurhaus Baden-Baden durch den Vorsitzenden der Bezirksgruppe Südwest der DKG, Dipl.-Ing. E. Cronn, eröffnet.

Im Anschluß an den Festvortrag wurden verschiedene um die Entwicklung der DKG verdiente Männer geehrt. Die höchste Auszeichnung, die die DKG verleihen kann, die Böttger-Denk-münze, erhielt Dr. R. Sies, Generaldirektor der Firma Porzellan-fabrik Lorenz Hutschenreuther A.-G. und Vorsitzender der Arbeitsgemeinschaft der Keramischen Industrie, für seine großen Verdienste um den Aufbau der keramischen Industrie. Den neugestifteten Rieke-Ring, der für besondere Verdienste um die DKG und deren Arbeiten verliehen werden kann, erhielten der 1. Vorsitzende der DKG, Dr.-Ing. A. Guillaume, Beuel a. Rh.,

Dr. E. Kieffer, Porzellanfabrik Bauscher, Weiden, und Prof. Dr.-Ing. H. Lehmann, Bergakademie Clausthal.

Aus dem Vortragsprogramm:

K. H. MÜNZER, Hamburg: *Überwachung der Atmosphäre in keramischen Brennöfen.*

Vortr. erläuterte die Wirkungsweise des Rauchgasprüfers mit einem Duplex-Mono 4801, mit dem jedoch oxydierende bzw. reduzierende Atmosphäre nicht erkannt werden kann. Dies läßt sich jedoch mit dem Keramik-Duplex-Mono erreichen. Die Bestimmung von Sauerstoff ist mit dem Sauerstoff-Simplex-Mono EO 4303 möglich. Mit dem Triplex-Mono lassen sich CO_2 , CO , $\text{CO} + \text{H}_2$ und H_2 bestimmen.

A. NAUMANN, Karlsruhe: Überwachung der Ofenatmosphäre und des Abgases mit neuzeitlichen Gasanalysegeräten.

Zur Messung von CO_2 , CO und O_2 werden zunehmend rein elektrische Apparate benutzt. Die CO_2 -Messer verwenden die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Gase. Diese wird in einem Differenzverfahren mittels Heizdrähten gemessen. Vier Heizdrähte sind zu einer Wheatstoneschen Brücke zusammengeschaltet, deren Verstimmung ein unmittelbar elektrisches Maß für den CO_2 -Gehalt liefert. Durch eine einfache Anordnung wurde der Feuchtefehler vollständig beseitigt. Die Betriebssicherheit ist dem rauhesten Betrieb gewachsen.

Elektrische CO -Messer verbrennen das Kohlenoxyd nach Beimischung von Luft katalytisch; die frei werdende Wärmemenge wird durch die Temperaturänderung von Heizdrähten gemessen. Auch hier wird aus Gründen der Genauigkeit ein Vergleichsverfahren angewandt. Die Geräte, Meßbereiche 0 bis 8 % CO , können mit den CO_2 -Messern in Reihe geschaltet werden. Die O_2 -Messer beruhen bekanntlich auf dem Paramagnetismus des Sauerstoffs. Der kleinste Meßbereich beträgt 0 bis 1 % O_2 , es können beliebig größere bis zu 100 % O_2 ausgeführt werden. Die Einstellungsgeschwindigkeit ist sehr hoch, die Halbwertszeit beträgt nur etwa 10 sec.

P. ENGELHORN, Heidelberg: Messung der spezifischen Oberfläche (Luftporenablässigkeit).

Die Wahl der Methode richtet sich nach der Genauigkeit, mit der man die Größe der spezif. Oberfläche bestimmen will. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, eine Methode zur Messung der absoluten Oberfläche zu finden.

Direkte Messung: Man läßt ein Gas oder eine Flüssigkeit langsam durch ein Bett aus dem zu untersuchenden Pulver, das in ein Rohr gepackt ist, strömen, wobei man die Strömungsgeschwindigkeit und den Druckabfall längs des Bettes mißt. Außerdem müssen die Größe des Bettes, die Porosität und die Viskosität des strömenden Mediums bekannt sein. Bei der Strömung von Gasen durch das Bett gilt das Gesetz für die visköse Strömung nur, solange die Weite der Kapillaren wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge der Molekeln ist. Anderenfalls gilt das Gesetz von Knudsen für die molekulare Strömung. Zwischen den beiden Arten gibt es ein Übergangsgebiet.

Die indirekte oder Vergleichsmessung: *Blaine* entwickelte ein Verfahren, bei dem die spezif. Oberfläche der Substanz mit der einer Eichsubstanz verglichen wird. Man vergleicht die Strömungsgeschwindigkeit der Luft durch beide Pulverbetten, wobei alle anderen Faktoren gleich sind. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für Betriebskontrollen. In der Zementindustrie ist es weitgehend eingeführt.

G. VOSBERG, Jockgrim (Rheinpfalz): Prüfung und Bewährung.

Vortr. zeigte an der Frostbeständigkeitsprüfung, wie schwer es ist, Verhältnisse in der Natur zu erfassen und im Labor zu rekonstruieren. Die auftretenden Zug- und Druckspannungen zwischen Eis und Material beruhen auf Feuchtigkeit und Kälte. Während über die atmosphärischen Feuchtigkeitsverhältnisse von den Wetterstationen Auskunft zu erhalten ist, ist über Durchfeuchtung von Wänden schon weniger bekannt. Bei einer Frostprüfung müßte die Probe mit dem Wassergehalt untersucht werden, wie er in der Praxis auftritt. Außerdem wäre notwendig, den natürlichen Frostwechsel zu berücksichtigen. Zu bedenken ist hierbei, daß die Angaben der Wetterwarten auf Messungen in 2 m Höhe über dem Boden beruhen, also nicht unbedingt mit den tatsächlichen Verhältnissen an den Bauteilen übereinstimmen. Die bisherige Forderung der Norm nach einem 25maligen Frostdurchgang ist zu gering, denn diese Zahl wird in der Natur weit überschritten. Der Windeinfluß ist bei der Frosteinwirkung nicht zu vernachlässigen. Während im Frostversuch an Dachziegeln auf die Neigung des Daches keine Rücksicht genommen wird, weist Vortr. darauf hin, daß die Dachneigung von größter Bedeutung ist.

H. DEUEL, Zürich: Über organische Derivate von Tonmineralen.

Es bestehen verschiedene Anschauungen über den Ursprung der negativen Aufladung (Azidität, Kationenaustauschvermögen) der Tonminerale. Saurer Ton ist instabil, durch Umlagerungen und Abbau geht er von einer starken in eine schwache Säure über. Man darf daher annehmen, daß zwei verschiedene Atomgruppierungen die negative Aufladung bedingen: Der isomorphe Ersatz im Kristallgitter (z. B. Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+}) und die Gegenwart von Si-OH -Gruppen an den Oberflächen. Si-OH -Gruppen sind bei einigen anderen Silicaten und auch bei siliciumorganischen Verbindungen, den Silanolen, bekannt. Si-OH -Gruppen sind schwach sauer und können mit zahlreichen organischen Verbindungen reagieren. Die Gewinnung organischer Derivate von Tonmineralen dürfte nur auf die Si-OH -Gruppen, nicht jedoch auf den isomorphen Ersatz zurückzuführen sein.

Von Tonmineralen lassen sich zahlreiche „Ester“ (Si-OR) gewinnen, z. B. mit Diazomethan, Alkylhalogeniden und Senfgas. Auch durch Einwirkung von Acetyl- bzw. Benzoylchlorid hat man entspr. Derivate erhalten. Man kann jedoch auch Derivate mit Si-C -Bindungen synthetisieren. Dazu eignen sich als Ausgangsstoffe die Tonchloride, bei denen mit Hilfe von Thionylchlorid die Si-OH -Gruppen in die reaktionsfähigeren Si-Cl -Gruppen übergeführt sind. Diese Tonchloride können dann u. a. Grignard-schen oder Friedel-Crafts-schen Reaktionen unterworfen werden. Auf diesem Wege ließen sich Äthyl-montmorillonit, $\text{Si-C}_2\text{H}_5$, und Phenyl-montmorillonit, $\text{Si-C}_6\text{H}_5$, darstellen.

Die Tonderivate besitzen deutlich vermindertes Austauschvermögen für Kationen. Ihre Röntgendiagramme, Spektren im Infrarot und Differentialthermoanalyse-Diagramme sind in charakteristischer Art von denen der Ausgangstone verschieden. Die organischen Derivate der Tonminerale sind teils nicht mehr hydrophil, jedoch deutlich organophil.

Die organischen Tonderivate besitzen nicht nur theoretisches Interesse für die Abklärung der Konstitution der Kristalloberflächen, sondern sie weisen Eigenschaften auf, die sie auch für die Technologie (Mineralöl, Kautschuk usw.) wertvoll erscheinen lassen.

H. SALMANG, Maastricht: Das Gefüge des keramischen Scherbens.

Die Verteilung des Porenraums kann durch Färbung mit gefärbtem Wasser sichtbar gemacht werden, die Verteilung der festen Substanz läßt sich gut im Anschlag sichtbar machen. Als Färbungsmittel ist das KMnO_4 den organischen Farbstoffen überlegen, weil sein kleines tiefrotes Ion mit dem Wasser in die feinsten Poren eindringt, während die meisten organischen Farbstoffe dort herausfiltriert werden.

Beeinflussung des Gefüges durch Gießen: Durch Ansaugung an den Gips bildet sich eine Gießhaut, die aus parallel geordneten Tonblättchen besteht. Der Scherben hinter dieser Haut enthält diese Teilchen ungeordnet. Aber die Seite des Scherbens, die nicht am Gips anlag, ist in derselben Art verdichtet. Diese Verdichtung ist verursacht durch die Oberflächenspannung des Wassers, das viel Feinton enthält. Zwischen diesen Häuten ist der Scherben porös.

Der Einfluß des Verformens: Die übliche Glättung der feuchten Oberfläche durch Abwaschen, Abkratzen und Abfilzen verursacht deutliche örtliche Verdichtungen, die das gefärbte Wasser nicht mehr oder nur langsam durchlassen. Schwere Formstücke üben einen solchen Druck auf ihre untere Fläche aus, daß auch sie verdichtet wird. Die so geformten Gieß- und Formhäute an der Außenwand behalten ihre dichte Struktur während des Brandes bei. Im Vergleich mit denselben Stellen, die fern von der Flamme lagen, nimmt ihre Verdichtung beim Brennen nicht oder wenig zu. Von einer Brennhaut ist daher eigentlich keine Rede. Was bisher als Brennhaut angesehen wurde, ist eigentlich eine Gieß- und Formhaut. Es wird vermutet, daß die unregelmäßige Porenverteilung bereits in dem Masseblatt vorhanden war, das zum Teller ausgeformt wurde. Immer war der Wassergehalt der einzelnen Stückchen eines Tellers oder einer Tonscheibe, der Porenraum derselben Stückchen im getrockneten Zustand und der Porenraum im gebrannten Zustand ähnlich. Das heißt, der Porenraum des gebrannten Stückes ist im Tonstrang, der aus der Filterpresse kommt, schon in Form eines wasserreichen Raumes enthalten.

Der Einfluß der Gipsform: Gipsformen sind aus einem sehr inhomogenen Gipschlacker hergestellt. Daher ist die Saugung auch nicht immer gleichmäßig. Besonders poröse Stellen saugen so viel Ton an, daß der Tonscherben an der betreffenden Stelle dicht wird. So fand man dichte Ringe in der Wandung von gegossenen Schalen, denen zu poröser Gips in der Gipsform genau entsprach.

Der Einfluß des Trocknens: Beim Trocknen zieht ein Strom von Wasser im Scherben an die Stelle, wo es verdampfen kann. Diese liegt keineswegs an der äußeren Fläche, wie man erwarten könnte. Sie liegt dort, wo die trocknende Luft vorbeistreicht. Meist liegt diese Stelle am oberen Rand des Gefäßes. Das Wasser zieht dorthin, verdampft und läßt seine Salze und den in ihm suspendierten Feinton zurück. Ton und Salze bilden dann eine Kruste, die im Ofen dicht brennt, und das gefärbte Wasser kann dort nicht eindringen. Örtliche dichte Stellen, die sich schlecht glasieren lassen, sind so entstanden, z. B. die Ränder von Tassen, die noch „gerändert“ werden müssen. Man kann also durch Leitung der Trocknung die „dichte“ Stelle beliebig verlagern.

Das Gefüge der Festsubstanz zwischen den Poren: Es wurde mit Hilfe eines Mikroskops mit kleiner Vergrößerung und nur im auffallenden Licht untersucht. Diese Methode scheint nach Meinung des Vortr. viel aufschlußreicher zu sein als die bisher meist gebrauchte mit durchfallendem Licht. Die Verteilung und Größe der Poren kommt besser heraus. Die Strömung der Masse beim Gießen und Verformen verrät sich durch die Strömung der Quarze, die Homogenität oder Inhomogenität der Masse durch die Nester von Ton oder Magerungsmitteln, die sich nicht zerteilt haben.

H. E. SCHWIETE, Aachen: Beitrag zur Erkennung von Spannungen in Steingutscherben.

Das Steingut, das aus den gleichen Rohstoffen in derselben Weise bei 1200 °C zu verschiedenen Zeiten gebrannt wurde, zeigte im Verhalten wesentliche Unterschiede. Das aus der einen Produktion stammende Material hatte ungenügende Haltbarkeit. Nach dem Erkalten traten starke Risse auf, während die andere, zeitlich früher

liegende Produktion einwandfrei war und blieb. Eine röntgenographische Untersuchung zeigte keine Unterschiede zwischen den beiden Produkten. Daher wurden die Scherben elektronenmikroskopisch nach dem Lackabdruckverfahren untersucht. Dabei waren in den Oberflächen deutliche Unterschiede zu erkennen, die auf verschiedene Spannungen zurückgeführt werden. Im Lichtmikroskop sind die Unterschiede kaum wahrnehmbar. —L. [VB 510]

Institut für Anorganische Chemie der TH. Aachen

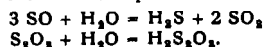
Anlaßlich der Einweihungsfeier des neuerbauten Institutes am 3. Oktober 1953 (vgl. Nachr. aus Chem. u. Technik 1, 187 [1953]) wurden folgende wissenschaftliche Vorträge gehalten:

P. W. SCHENK, Hannover: Das Schwefelmonoxyd.

Schwefelmonoxyd kann in der Glimentladung bei Drucken von ca. 1 Torr aus Schwefeldampf und Schwefeldioxyd dargestellt werden. Auch aus den Thionylhalogeniden läßt es sich durch Halogenentzug oder thermische Spaltung gewinnen. Für präparative Zwecke ist die einfachste Darstellung die Verbrennung von Schwefel in reinem Sauerstoff bei niedrigen Drucken (ca. 5–10 Torr). Es ist als Gas nur bei Partialdrucken unter 1 Torr einigermaßen beständig, während es bei höheren Drucken sehr rasch polymerisiert und zerfällt. Analoges Verhalten zeigt CS, wie kürzlich von Dyne und Ramsay gefunden wurde. Bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sich Schwefelmonoxyd zu einem orangefarbenen Kondensat, das beim Erwärmen seine Farbe ändert und nach



zerfällt. Auf diesem Wege ist auch die Analyse möglich. Im UV zeigt es zwischen 2500–3400 Å ein sehr intensives Absorptionsspektrum, dessen Träger nach A. Vallance Jones das dimere S_2O_2 ist¹⁾. Die Formel des Schwefelmonoxyds wurde erwiesen durch die quantitative Analyse und Synthese sowie unabhängig hiervon durch eine von Kondratjew ausgeführte spektralphotometrische Analyse, bei der in einem Gemisch von strömendem Schwefelmonoxyd und Schwefeldioxyd der Partialdruck an SO_2 ermittelt wurde. Aus dem manometrisch ermittelten Gesamtdruck und der Analyse des Gasgemisches ergab sich nach Abzug des spektralphotometrisch ermittelten Anteils an SO_2 für den Rest die Zusammensetzung S : O = 1 : 1. Aus diesem Versuch ließ sich auch das Molekulargewicht des strömenden Schwefelmonoxyds zu ~ 48 entsprechend dem monomeren errechnen, während eine direkte Bestimmung aus der Gasdichte ca. 70 ergab, was der inzwischen eingetretenen teilweisen Dimerisation entspricht. Mit wäßrigem Alkali reagiert Schwefelmonoxyd unter Bildung von Sulfid, Sulfat und Thiosulfat entsprechend:



Die Menge des gebildeten Thiosulfats entspricht etwa dem Anteil an S_2O_2 , wie er sich aus der Gasdichte ergibt.

Leitet man Schwefelmonoxyd in gekühlte organische Lösungsmittel, wie CCl_4 , Anisol oder dgl., so erhält man intensiv gelbe Lösungen von Polyschwefeloxyden. Diese Polyschwefeloxyde entstehen auch beim langsamen Erwärmen des kondensierten orangefarbenen Schwefelmonoxyds auf Zimmertemperatur. Pumpet man das dabei entstehende Schwefeldioxyd sofort ab, so hinterbleiben plastische Massen etwa der Zusammensetzung $\text{S}_{2.5-3.0}\text{O}$, Substanzen also, die als Ketten von Schwefelatomen zu deuten sind, bei denen etwa an jedem 2. bis 4. Schwefelatom noch ein O-Atom gebunden ist. Eine besondere Stabilität von S_2O , wie sie kürzlich in einer Arbeit von A. Vasudeva Murthy beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden. Es gelang uns, bereits durch längeres Pumpen bei –50° bis –80 °C aus den Kondensaten so viel SO_2 abzupumpen, daß die Restprodukte der Zusammensetzung $\text{S}_{3.0}\text{O}$ entsprachen, während Murthy durch Überleiten von trockenem H_2 bei –30 °C so viel SO_2 entfernte, daß der Rückstand der Formel S_2O entsprach. Unsere Versuche ließen keine Schlüsse darauf zu, daß S_2O den übrigen Polyschwefeloxyden gegenüber eine bevorzugte Stabilität besitzt. Erhitzt man diese Polyschwefeloxyde, die nach M. Goehring auch aus $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ darstellbar sind, rasch im Vakuum auf ca. 100 °C, so geben sie Schwefelmonoxyd, nachweisbar durch das orangefarbene Kondensat in flüssiger Luft sowie das Spektrum im UV, in den Gasraum ab.

P. ROYEN, Frankfurt/M.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von feinverteilten Metallen und Metalloxyden.

1.) Oberflächenuntersuchungen: Zur guten Reproduzierbarkeit von Katalysatoren ist eine genaue Erfassung ihrer physikalisch-chemischen Struktur wichtig. Zu diesem Zwecke wurden Messungen der Oberflächen nach der Methode von Brunauer,

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 63, 380 [1951].

Emmett und Teller an Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , Fe und Ni (Oxyde aus gefällten Metallhydroxyden) ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei abgeschlossener monomolekularer Bedeckung („B-Punkt“) der Gleichgewichtsdruck („B-Punktdruck“) von Stickstoff (–195,8 °C) und Benzoldampf (+ 16,00 °C) unabhängig von der Oberflächenentwicklung in weiten Grenzen jeweils für das vorliegende Adsorbens einen charakteristischen Wert besitzt. So lagen bei verschiedenen hoch gesinterten (400–1000 °C) $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$, NiO - und Cr_2O_3 -Präparaten die B-Punktdrucke für Stickstoff bei 55, 34 bzw. 62 mm Hg, wobei die Oberflächengrößen etwa zwischen 2–35 m²/g Adsorbens variierten. Dieselben Verhältnisse wurden grundsätzlich bei der Adsorption mit Benzoldampf bei 16 °C vorgefunden. Trägt man die Oberflächenwerte der mit Stickstoff vermessenen Metalloxyde in Abhängigkeit von der Sintertemperatur auf (Sinterdauer jeweils 6 h), so erhält man im Gebiet der langsamen Rekristallisation unterhalb der Tammannschen Temperatur eine lineare Beziehung zwischen der Oberflächengröße und der Sintertemperatur. Der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden mit der Abszisse ergibt fast genau die halbe absolute Schmelztemperatur.

Weiterhin zeigten sich typische Unterschiede der Gleichgewichtsdrucke bei gleichem, vom zuvor gemessenen B-Punkt her bestimmtem, unvollständigem Bedeckungsgrad. Bei halber monomolekularer Bedeckung hatte z. B. das oberflächenreichste Fe_3O_4 -Präparat (35 m²/g) einen um 30 % kleineren Gleichgewichtsdruck als das höher gesinterte Präparat mit 3 m²/g. Offenbar läßt sich durch exakte Messung der Gleichgewichtsdrucke bei definierter, partieller Bedeckung eine Charakterisierung der von der Vorbehandlung abhängigen Feinstruktur der Oberfläche geben. Dies dürfte neben der Messung differentieller Adsorptionswärmen für die Überprüfung von Katalysatorchargen von Bedeutung sein. Eine weitere Ausnutzung des konstanten B-Punkt-drucks ergibt sich bei der Verfolgung von Oberflächenreaktionen. So gelang es z. B. derart, durch äußerst schwaches Anreduzieren mit Wasserstoff bei 400 °C, die Existenz einer nur wenige Å dicken Haut nachzuweisen, die praktisch nur aus Fe_3O_4 bestand. Das Präparat gab mit Benzoldampf den für Fe_3O_4 charakteristischen Gleichgewichtsdruck von 5,0 mm Hg. Der gefundene Druck unterscheidet sich eindeutig von dem entspr. Wert für Fe_2O_3 (7,2 mm Hg). Bei Vorliegen beider Oxyde in der Oberfläche müßte der höhere B-Punktdruck des Fe_2O_3 auftreten. Dies ließ sich durch geeignet variierte Versuche nachweisen. Die Untersuchung anderer Anlaufreaktionen unter Einbeziehung der Erfassung von Zwischenzuständen bei Reaktionen im festen Zustand wurde begonnen.

2.) Mischkristalle von aktivem Eisen mit Kupfer, Silber, Gold und Blei: Durch Reduktion von verschiedenen Mengen Kupferoxydhydrat enthaltenden Eisen(III)-oxydhydraten bzw. Oxyden bei 500 °C wurden aktive Eisensorten erhalten. Diese wurden z. B. bei 450 °C durch Einstellung des Oxydationsgleichgewichts gemäß



untersucht. Dabei konnten an Hand des Ganges der Gleichgewichtskonstante Veredlungen beobachtet werden, welche von der zum oxydischen Ausgangsmaterial zugesetzten Kupfermenge abhängig waren. Diese Gleichgewichtsverschiebungen sind nach R. Schenck nur möglich, wenn Legierungs- bzw. Mischkristallbildung eintritt. Bei der Versuchstemperatur wurde die Mischkristallbildung weit über die echte Löslichkeit des Kupfers in Eisen (0,15 Gew.-% bei 450°) verfolgt; es waren also übersättigte Lösungen mit steigenden Mengen Kupfer im Eisen entstanden. Vergleichende Intensitäts- und Gitterkonstantenmessungen bestätigten die Übersättigung. Durch Anlassen der Präparate bei 500 °C konnten diese Übersättigungen aufgehoben werden. Dabei zeigte sich, daß Bildung übersättigter Lösungen im festen Zustand nur eintritt, wenn das Wirtsgitter in gestörter (aktiver) Form vorliegt. Das Auswandern des übersättigt gelösten Kupfers konnte durch Gleichgewichtseinstellung nach verschiedenen Anlaßzeiten verfolgt werden. Die Messung der Gleichgewichtskonstanten gestattet außerdem eine sehr genaue Bestimmung der echten Löslichkeit des Kupfers im Eisen. Sie wurde bei 450 °C zu 0,15 ± 0,02 Gew.-% Kupfer erhalten. Am System Eisen-Gold