

Dieses radikalische Zwischenprodukt, das erst die Vorstufe der Peroxydbildung ist, bleibt wahrscheinlich an der Elektrodenoberfläche adsorbiert.

Der Gedanke, poröse Elektrodenkohle als Gerüst für Sauerstoff-Elektroden in Brennstoffzellen zu verwenden, muß überprüft werden. Nach *H. Binder, G. Sandstede et al.* (Frankfurt/M.) liefert graphitierte Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ in $4,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ bei 100°C und einem Potential von 900 mV (gegen HE in gleicher Lösung), also unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials, noch nach Stunden einen anodischen Strom von 1 mA/cm^2 . Bei 1100 mV betrug die Stromdichte noch nach einem Kohlenstoff-Ver-

brauch von $5\% 4 \text{ mA/cm}^2$. Ein ähnliches Verhalten wurde in $6,5 \text{ N KOH}$ und in konzentrierterer H_2SO_4 oder H_3PO_4 beobachtet. In Säuren verläuft die Reaktion unter Kohlendioxyd-Entwicklung, wofür 80% der Elektrizitätsmenge verbraucht werden. Daneben wird von 20% der Elektrizitätsmenge eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung gebildet, bei der es sich sehr wahrscheinlich z. T. um Graphitoxyd handelt. Ein kleiner Teil der Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung ist reduzierbar. Da diese Menge unabhängig vom Oxydationsgrad der Kohle ist, wird sie als Oxydeckschicht angesehen. Bei homogener Verteilung der „Oxyde“ trüge jedes dritte Kohlenstoffatom formal eine Ladung. [VB 764]

Massenspektroskopische Untersuchungen anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen

P. Goldfinger, Brüssel (Belgien)

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 7. November 1963

Die Verdampfungsgleichgewichte zahlreicher anorganischer Stoffe wurden in den letzten zehn Jahren massenspektroskopisch untersucht [1].

Aus einer wenigen ml großen Knudsen-Zelle, in der sich ein Gleichgewicht fest(füssig)/Gas einstellt, effundiert der zu untersuchende Dampf, aus dem ein dünner Molekularstrahl

Tabelle 1. Bildungsenergien gasförmiger Verbindungen.

	Gleichgewicht	gebildete Verbindung	ΔH [kcal/Mol]	Lit.
a)	$2/3 \text{ MS}_f + 2 \text{ S} \rightleftharpoons 2/3 \text{ M} + 4/3 \text{ S}_2$ [*]	S_2	$97,5 \pm 4,5$	[4]
b)	$\text{M} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S}$	MgS	< 55	[4]
c)		CaS	$74 \pm 4,5$	[4]
d)		SrS	$74 \pm 4,5$	[4]
e)		BaS	$95 \pm 4,5$	[4]
f)	$\text{M} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{O}$	MgO	77 ± 5	[5]
g)		CaO	83 ± 5	[5]
h)		SrS	92 ± 5	[5]
i)	$\text{M} + \text{SO} \rightleftharpoons \text{MO} + \text{S}$	CaO	84 ± 6	[4]
k)		SrO	92 ± 6	[4]
l)		BaO	130 ± 6	[4]
m)	$\text{BaS}_f + \text{BaS} \rightleftharpoons \text{Ba}_2\text{S}_2$	Ba_2S_2	114 ± 5 [**]	[4]
n)	$\text{Se}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Se}$	Se_2	75 ± 2	[6]
o)	$\text{MO}_f \rightleftharpoons \text{MO}$	GeO	$157 \pm 2,5$	[7]
p)		SnO	127 ± 3	[7]
q)		PbO	91 ± 2	[7]
r)	$\text{MS}_f \rightleftharpoons \text{MS}$	SnS	$111 \pm 2,5$	[7]
s)		PbS	$79 \pm 2,5$	[7]
t)	$\text{MSe}_f \rightleftharpoons \text{MSe}$	SnSe	$95 \pm 1,5$	[7]
u)		PbSe	$71 \pm 2,5$	[7]
v)	$\text{MT}_f \rightleftharpoons \text{MTe}$	GeTe	$93 \pm 2,5$	[7]
w)		SnTe	$80 \pm 1,5$	[7]

[*] Feste Stoffe sind mit dem Index „f“ bezeichnet, alle anderen sind gasförmig.
[**] Dissoziationsenergie $\text{Ba}_2\text{S}_2 \rightarrow 2 \text{ BaS}$.

[1] *M. G. Inghram u. J. Drowart*: High Temperature Technology. McGraw-Hill Inc., New York 1960; *P. Goldfinger*: Compound Semi-Conductors. Reinhold Publishing Corp., New York 1962; *J. Drowart u. P. Goldfinger*, Annual Rev. phys. Chem. 13, 459 (1962).

[2] *R. Colin*, Ind. chim. belge 26, 51 (1961).

ausgeblendet wird. Die Moleküle werden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers durch Elektronen veränderlicher Energie ionisiert, auf etwa 2000 Volt beschleunigt, in einem 60° Sektorinstrument (20 cm Krümmungsradius) magnetisch massen-analysiert und die Intensitäten mit einem Sekundärelektronenverstärker gemessen. Aus der Masse der Ionen, ihrer Isotopenverteilung und dem Appearance Potential wird die qualitative Zusammensetzung der Gasphase in der Knudsen-Zelle bestimmt; die quantitative Zusammensetzung und der absolute Druck werden aus den Ionen-Intensitäten, aus der gesamten effundierten Substanzmenge und aus den relativen Ionisationsquerschnitten [2] ermittelt.

Unsere Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus den Gleichgewichten (a) und (b) ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) konnte die lange strittige Dissoziationsenergie von S_2 und Se_2 [3] bestimmt werden. Die Ergebnisse können mit Hilfe der Gleichgewichte (r) bis (u) und anderweitigen Daten bestätigt werden. Aus den Gleichgewichten (f) bis (h) und (i) bis (l) ergibt sich die Dissoziationsenergie von SO [8].

[VB 765]

Neues aus der Chemie der Verbindungen mit Urotropin-Struktur

H. Stetter, Aachen

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld,
am 9. Oktober 1963

Aus dem Äthylenketal des Acetessigsäure-methylesters und dem Monoäthylenketal des Acetylacetons wurde durch Claisen-Kondensation das Diketal des Nonan-2.4.6.8-tetraols (1) erhalten. Dieses ergab bei dem Versuch der Ketalspaltung (an Stelle des freien Tetraketons) infolge intramolekularer Aldol-Kondensation Orcacetophenon (2). Durch katalytische Hydrierung von (1) konnte das Diketal des 4.6-Dihydroxy-nonan-2.8-dions (3) glatt erhalten werden. Die Ketalspaltung mit verdünnten Säuren führte in ebenfalls glatter Reaktion zu dem erwarteten 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxa-adamantan (4), das in Form flüchtiger Kristalle von bemerkenswerter Hydrolysebeständigkeit isoliert wurde.

[3] *P. Goldfinger, W. Jeunehomme u. B. Rosen*, Nature (London) 138, 205 (1936).

[4] *R. Colin, P. Goldfinger u. M. Jeunehomme*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

[5] *G. Verhaegen, J. Drowart u. G. Exsteen*, Trans. Faraday Soc., im Druck.

[6] *D. Detry*, Ind. chim. belge 28, 752 (1963).

[7] *R. Colin u. J. Drowart*, Technical Note Nr. 10, Contract AF 62 (052)-225 (1963); erhältlich durch ASTIA, Arlington Hall Station, Arlington 12, Virginia, USA.

[8] Diese Untersuchungen wurden teilweise von der Aerospace Research Division AFSF durch ihr europäisches Büro, Aerospace Research, United States Air Force, unterstützt.