

## RÉSUMÉ.

En utilisant la méthode calorimétrique pour la mesure du rendement énergétique de production d'ozone et l'observation oscillographique de l'effluve, on a étudié à différentes fréquences du courant électrique l'effluvation de divers gaz ou mélanges gazeux à la pression atmosphérique et sous pression réduite.

La diminution de pression produit un notable abaissement du seuil (tension à partir de laquelle l'effluve jaillit) et donne lieu à un allongement des franges (pointes d'intensité) caractéristiques de l'effluve. Mais, pour les mélanges contenant de l'oxygène, cette réduction de pression ne modifie que fort peu, et dans le sens d'une diminution, le rendement de production d'ozone; sauf pour l'air où à une fréquence ( $800 \infty$ ) supérieure à celle du réseau, la diminution est plus marquée.

L'addition de divers gaz à l'oxygène provoque des variations de rendement de production d'ozone; elles sont spécifiques du gaz ajouté et changent notablement selon les conditions expérimentales.

Plusieurs des constatations faites pourront être de quelque utilité dans la production industrielle de l'ozone.

Nous sommes reconnaissants à l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions ont grandement facilité l'exécution de ce travail.

Laboratoires de chimie technique, théorique  
et d'électrochimie de l'Université de Genève.

### 34. Über eine einfache Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche feinverteilter fester Substanzen

von Georg Karagounis.

(15. XII. 52.)

Für die Bestimmung der inneren spezifischen Oberfläche fester, feinverteilter Substanzen sind bis heute ausser der direkten visuellen Methode<sup>1)</sup>, welche jedoch die Porosität nicht zu erfassen vermag, und den Adsorptionsmethoden<sup>2)</sup>, verschiedene andere Verfahren, wie die Messung der Lösungsgeschwindigkeit, der Benetzungswärme, des Wärmeleitvermögens, sowie die Ermittlung der Korngrösse

<sup>1)</sup> H. Heywood, Proc. Inst. Mech. Eng. **125**, 383 (1933); F. B. Kennrick, Am. Soc. **62**, 2838 (1940); H. W. Barret, A. W. Birnie & M. Cohen, Am. Soc. **64**, 2839 (1940).

<sup>2)</sup> F. Paneth & W. Vorwerk, Z. physikal. Ch. **101**, 445 (1922), Radioaktive Indikator Methode. Farbstoffadsorptionsmethode; S. Brunauer & P. H. Emmett, Am. Soc. **57**, 1754 (1935); **59**, 1553 (1937); **59**, 2682 (1937).

durch Röntgenstrahlen<sup>1)</sup> vorgeschlagen worden. Allen diesen Methoden ist gemeinsam, dass sie zu ihrer Durchführung ausser dem ziemlich grossen Zeitaufwand, erhebliche apparative Hilfsmittel erfordern.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die in kurzer Zeit über die Grösse der inneren Oberfläche Auskunft gibt, und welche überdies mit einfachen apparativen Hilfsmitteln ausgeführt werden kann. Als Ausgangspunkt diente eine ältere Beobachtung von *Wilhelm Ostwald*<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1897. Er beobachtete anlässlich eines Versuches zur Ermittlung der minimalen Grösse eines Kriställchens, welches als Wachstumskeim wirken kann, dass Salicylsäure-phenylester (Salol) von der Oberfläche des Quarzpulvers in einer Form aufgenommen wird, welche nicht dem kristallisierten Zustande entspricht, da es die Unterkühlung einer Salol-schmelze nicht aufheben konnte. Diese Erscheinung deutete *W. Ostwald* dahin, dass das Salol sich als amorpher Film über die Oberfläche des Quarzpulvers ausgebreitet hatte und somit nicht imstande war die Kristallisation einer unterkühlten Salollösung hervorzurufen.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt experimentell zu prüfen, ob es bei der Ausbreitung einer leicht schmelzbaren Substanz auf der Oberfläche einer feinverteilten, festen Phase eine kritische Belegungsdichte gibt, oberhalb welcher das Substrat samt der ausgebreiteten Schicht als Wachstumskeim auf die unterkühlte Schmelze der ausgebreiteten Substanz wirken kann, unterhalb dieser kritischen Grenze jedoch nicht.

Die Versuche wurden an einer Reihe feinverteilter Metalle, Metalloxyde und Salze ausgeführt und hatten durchweg das Ergebnis gehabt, dass wohl eine solche kritische Belegungsdichte existiert, welche bestimmt, ob das Gemisch als Kristallisationskeim auf die unterkühlte Schmelze der ausgebreiteten Substanz wirkt oder nicht. Es ist weiterhin möglich, diese kritische Belegungsdichte  $B_k$  zur Berechnung der inneren Oberfläche des Pulvers zu benutzen.

Als Substanzen, welche auf die genannten festen, feinverteilten Phasen ausgebreitet wurden, sind wegen ihrer guten Ausbreitungsfähigkeit Salicylsäure-phenylester (Smp. 43°), p-Chlorphenol (Smp. 40°) und p-Kresol (Smp. 36°) benutzt worden. Ihre Smp. liegen um 40°, so dass man mit den auf Zimmertemperatur (20°) unterkühlten Schmelzen bequem arbeiten kann.

Die in Erlenmeyerkölbchen eingewogenen Mengen der festen Stoffe wurden mit steigenden Mengen der auszubreitenden Substanzen, gelöst in Äther, versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdampfen möglichst rasch vom Äther befreit. Die Konzentration der anzuwendenden Ätherlösung, sowie die Menge des festen Pulvers werden, um die verschiedenen Belegungsdichten zu erreichen, variiert, jedoch derart, dass jeweils so viel Ätherlösung mit Pulver zusammengebracht wird, dass sie gerade aufgesogen wird. Man sorgt dafür, dass keine überschüssige Lösung über dem Pulver

<sup>1)</sup> *P. Scherrer*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918, 98.

<sup>2)</sup> Vgl. *M. Volmer*, Kinetik der Phasenbildung, S. 5 (1939).

steht, weil es leicht vorkommt, dass die Ätherlösung die Wände des Erlenmeyerkölbchens heraufkriecht, wo sie verdampft. Dadurch wird einerseits dem Gemisch eingewogene Substanz entzogen, andererseits bilden sich dort feine Kriställchen, welche in das Gemisch gelangen, wo sie als Kristallisationskeime wirken, bevor noch die Werte der kritischen Belegungsichten erreicht sind. Diese unerlässliche Massregel lässt sich leicht durch Variation der Konzentration der Ätherlösung und der Menge des Pulvers erreichen. Um sicher zu sein, dass eine gleichmässige Ausbreitung der Substanz über die Oberfläche des Pulvers erfolgt ist, werden nach dem Verdampfen des Äthers die Kölbchen auf ca. 40° erwärmt und einige Zeit bei dieser Temperatur im Vakuum belassen. Die so mit variierenden Belegungsichten erhaltenen Pulver werden als Impfkörner (jeweils eine Messerspitze) in die unterkühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanzen, welche in einer Reihe von Reagenzröhrchen aufgestellt sind, eingetragen. Die Reagenzröhrchen werden gleichmässig mit Salol, p-Chlorphenol oder p-Kresol beschickt, durch Eintauchen in ein Wasserbad von 55° zum Schmelzen gebracht und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Es ist hierbei wichtig, dass man die Röhrchen ganz in das Wasserbad untertaucht und dann den oberen Rand kurz über einer freien Flamme erwärmt, damit etwaige, unsichtbar kleine Kriställchen, welche beim Einfüllen an den Wänden haften bleiben, ebenfalls zum Schmelzen gebracht werden. Sie können sonst später, beim Eintragen des Pulvergemisches, in die Schmelze gelangen, dort Kristallisation auslösen und somit die Resultate fälschen.

Die Versuchsreihe läuft demnach darauf hinaus das Gewichtsverhältnis Pulver/ausgebreitete Substanz festzustellen, bei welcher das Gemisch das Wachstum der unterkühlten Schmelze der ausgebreiteten Substanz gerade noch auszulösen vermag. Dabei sind einige experimentelle Vorkehrungen notwendig. Zunächst darf selbstverständlich keine Substanz als Ausbreitungsmittel benutzt werden, deren unterkühlte Schmelze an sich schon durch das reine Pulver, wegen etwaiger Isomorphie, zur Kristallisation gebracht wird. Bei den hier ausgeführten Bestimmungen wurde dies durch Blindversuche sicher gestellt. Weiterhin wird oft beobachtet, dass die kritische Belegungsichte überschritten wird. Die Körnchen des Pulvers sind zwar von genügender Substanzmenge umgeben, welche drei oder mehrere Kristallflächenschichten bilden könnte, sie wirkt jedoch nicht als Keim auf die unterkühlte Schmelze, weil sie im amorphen Zustand verharrt. Um diesen Zustand aufzuheben, sind verschiedene Möglichkeiten gegeben. In den meisten Fällen gelingt es durch Eintauchen des Erlenmeyerkölbchens in ein Kältebad von -15° die amorph ausgebreitete Schicht zu kristallisieren. Man stellt leicht fest, dass das Gemisch vor dem Eintauchen in das Kältebad keine Keimwirkung besitzt, letztere aber voll erlangt wird, nachdem das belegte Pulver einige Min. vorher auf -15° gebracht worden ist. In anderen Fällen, wie z. B. beim p-Chlorphenol auf  $Al_2O_3$ , genügt das Berühren des Gemisches mit einer frisch geschliffenen Glasfläche, in anderen Fällen wieder wie bei Rohrzuckerpulver, auf welches Salol ausgebreitet wurde, ein einfaches Umfüllen in ein zweites sauberes Erlenmeyerkölbchen, wodurch die einzelnen Körnchen aufeinanderprallen, um die amorphe Schicht zur Kristallisation zu bringen. Ein Reiben und Kratzen des Pulvers, um den amorphen Zustand aufzuheben, ist nicht zu empfehlen, weil durch Schaffung von frischem Bruch die Belegungsverhältnisse gestört werden.

Schliesslich wurde auch folgende Methode angewandt: Man stampft das Pulvergemisch mit Hilfe eines Metallstiftes in den Stiel eines kleinen Glasrichters, dessen Ende glatt geschliffen ist, bringt einige Kriställchen der reinen Ausbreitungssubstanz auf das obere Ende und presst wieder leicht mit dem Stift. Nach Verlauf einer halben Std. entnimmt man aus dem unteren Ende eine kleine Probe, welche zum Impfen der unterkühlten Schmelze benutzt wird. Wenn das Pulver an seiner Oberfläche die Substanz in einer Menge enthält, welche die kritische Belegung übersteigt, kristallisiert die amorphe Schicht am oberen Ende an den Berührungsstellen des Pulvers mit den Kriställchen, und der Kristallisationsvorgang breitet sich durch das gestampfte Gemisch bis zum unteren Ende aus. Eine Vermischung des oberen mit dem unteren Teile muss natürlich tunlichst vermieden werden.

Tab. 1 zeigt den typischen Verlauf einer Bestimmung der kritischen Oberflächenbelegung  $B_k$  nach der beschriebenen Methode am Beispiele eines sehr feinen  $Al_2O_3$ -Präparates für chromatographische Zwecke, wobei Salol als Ausbreitungssubstanz benutzt wurde. Man entnimmt aus der Tab., dass das Aluminiumoxyd bis zu einer Oberflächenbelegung von  $1,63 \cdot 10^{-1}$  g Salol pro g Aluminiumoxyd keine Impfwirkung auf die unterkühlte Salolschmelze ausübt. Von  $1,85 \cdot 10^{-1}$  g Salol pro g Aluminiumoxyd aufwärts dagegen wird das Pulver keimaktiv. Wir nehmen als kritische Oberflächenbelegung den dazwischen liegenden Wert  $1,74 \cdot 10^{-1}$  an. Die Schärfe des Schrittes von der negativen zur positiven Seite beträgt  $0,25 \cdot 10^{-1}$  g Salol pro g Aluminiumoxyd. Dieser Schritt liesse sich durch Einstellen feinerer Abstufungen mit Hilfe von analytisch empfindlicheren Mitteln genauer gestalten. Es ist jedoch zu erwarten, was auch in einigen Fällen beobachtet wurde, dass bei feinerer Unterteilung der Belegungsdichten das Gemisch inhomogen in bezug auf die Keimwirkung wird, d. h. je nach Grösse und Stelle der entnommenen Probe ist es keimaktiv oder nicht.

Tabelle 1.

Bestimmung der kritischen Belegungsdichte  $B_k$  von Aluminiumoxyd mit Hilfe von Salol als Ausbreitungssubstanz.

Nr.	B g Salol/g $Al_2O_3$	Impfwirkung
1.	$1,00 \cdot 10^{-3}$	negativ
2.	$3,00 \cdot 10^{-3}$	negativ
3.	$5,00 \cdot 10^{-3}$	negativ
4.	$1,00 \cdot 10^{-2}$	negativ
5.	$2,40 \cdot 10^{-2}$	negativ
6.	$4,40 \cdot 10^{-2}$	negativ
7.	$1,00 \cdot 10^{-1}$	negativ
8.	$1,50 \cdot 10^{-1}$	negativ
9.	$1,63 \cdot 10^{-1}$	negativ
		Umschlagstelle bei $B_k = 1,74 \cdot 10^{-1}$
10.	$1,85 \cdot 10^{-1}$	positiv
11.	$2,00 \cdot 10^{-1}$	positiv
12.	$2,25 \cdot 10^{-1}$	positiv
13.	$2,50 \cdot 10^{-1}$	positiv
14.	$2,75 \cdot 10^{-1}$	positiv
15.	$3,00 \cdot 10^{-1}$	positiv
16.	$3,50 \cdot 10^{-1}$	positiv
17.	$4,00 \cdot 10^{-1}$	positiv

Setzt man die Differenz der Belegungsdichten zwischen positiv und negativ,  $\Delta B = 0,25 \cdot 10^{-1}$  in Beziehung (Gleichung 1) mit der spezifischen Oberfläche des Aluminiumoxydes (sie beträgt  $F_s = 344$  qm/g, vgl. weiter unten), so findet man, dass der Sprung

von der negativen auf die positive Wirkung einem Schichtdickenzuwachs  $\Delta x$  an ausgebreitetem Salol von ca.  $0,6 \text{ \AA}$  entspricht:

$$\Delta x = \frac{\Delta B}{d \cdot \Gamma_s} = \frac{0,25 \cdot 10^{-1}}{1,250 \cdot 344 \cdot 10^4} = 0,58 \text{ \AA}, \quad (1)$$

vorausgesetzt, dass man mit der makroskopischen Dichte  $d$  des Salols von  $1,250$  rechnen darf.

Die kritische Oberflächenbelegung äussert sich auch sonst am Gesamthabitus des Pulvers. Unterhalb der kritischen Belegungsichte ist Aussehen und Konsistenz des Pulvers kaum von dem des reinen Materials zu unterscheiden. Hingegen nach Überschreitung dieses Wertes und vor allem dann, wenn die ausgebreitete Substanz noch eine amorphe Schicht bildet, gleiten die einzelnen Körnchen leicht vorbei, das Pulver fühlt sich fettig an. Nach dem Erstarren der Oberflächenschicht wird das Pulver, vor allem im Falle des Aluminiumoxydes und Graphits, sandig und von veränderter, aufgequollener Beschaffenheit im Vergleich zu dem ursprünglichen reinen Material.

Die mit p-Kresol und p-Chlorphenol umgebenen Pulverteilchen, auf eine reine, fettfreie Wasseroberfläche gebracht, zeigen eine unregelmässige, lebhaft pseudo-Brown'sche Bewegung, welche zuerst beim Kampher beobachtet wurde, und als Kampherbewegung bekannt ist. Sie dauert im vorliegenden Falle so lange an, bis die Belegungs-substanz auf der Wasseroberfläche ausgebreitet und verdampft ist, worauf das feste Pulver, seiner Umkleidung beraubt, keine Bewegung mehr ausführt. Wenn die Belegungs-dichte kleiner ist als der kritische Wert, so zeigen die Teilchen diese Bewegung in weit geringerem Masse als Teilchen mit Oberflächenbelegung, die höher liegen als der kritische Wert. Im letzteren Fall sind die Bewegungen der Teilchen und vor allem die Drehbewegungen ausserordentlich lebhaft. Der Übergang jedoch beim kritischen Wert, obwohl deutlich, ist nicht scharf genug, um darauf eine quantitative Ermittlung des Wertes  $B_k$  zu gründen.

Ein anderes Unterscheidungsmerkmal der Pulver oberhalb und unterhalb der kritischen Belegungsichte ist ihre Benetzbarkeit. Während z. B. das reine Aluminiumoxydpulver so wie auch das mit Salol bis zu einem Wert unterhalb  $B_k$  belegte, auf eine Wasseroberfläche gebracht, benetzt werden und untergehen, wird Aluminiumoxyd, über welches Salol über den kritischen Wert ausgebreitet ist, nicht benetzt und schwimmt auf der Oberfläche.

Dass die beschriebene Methode auf die Grösse der inneren Oberfläche in empfindlicher Weise anspricht, wurde durch einen Blockierungsversuch bewiesen.

Dasselbe Aluminiumoxyd, dessen kritische Belegungsichte in einem weiteren Versuch wie oben ermittelt wurde, ist mit einer Ätherlösung behandelt, in welcher Olivenöl gelöst war, welches sich nach dem Verdampfen des Äthers auf der Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausbreitete. Der kritische Belegungswert der so behandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinkt auf fast den hundertsten Teil, was eine entsprechende Verkleinerung der frei verfügbaren inneren Oberfläche bedeutet.

Es ist demnach wichtig sich zu überzeugen, dass das zur Messung gelangende Pulver frei von Fett ist. Dieses wurde in einfacher Weise dadurch geprüft, dass die reinen Pulver auf eine reine Wasseroberfläche gebracht werden (man benutzt vorteilhafterweise einen Röntgen'schen Doppeltrichter, um immer wieder frische Wasseroberfläche zur Verfügung zu haben), auf welcher kleine Kampherteilchen ihre unregelmässigen Bewegungen ausführen. Wenn die Pulveroberfläche mit Fett verunreinigt ist, dann breitet sich dieses auf der Wasseroberfläche aus und bringt die Kampherbewegung zum Stillstand. Alle hier untersuchten festen Pulver sind auf diese Weise auf Fettfreiheit geprüft worden.

Während die Werte von  $B_k$  in hypotheseffreier Weise als ein direktes Mass des Feinheitsgrades des Pulvers angesehen werden können, sind die hieraus nach Gleichung (2)

$$\Gamma_s = \frac{B_k}{d \cdot D_{\min}} \quad (2)$$

errechneten Werte der spezifischen Oberflächen  $F_s$  mit einer systematischen Unsicherheit behaftet, welche mit dem Wert der minimalen Dicke  $D_{\min}$  verknüpft ist. Mit  $D_{\min}$  bezeichnen wir die Kristallschichtdicke der auf dem Pulver ausgebreiteten Substanz, welche notwendig und ausreichend ist, um ein Wachstum in der unterkühlten Schmelze auszulösen.

Um einen Anhaltspunkt auch für die Grösse dieser minimalen Schichtdicke zu gewinnen, wurden Rohrzucker und Kochsalz fein gerieben, durch normierte Siebe in Proben von definierter Korngrösse sortiert, und ihre  $B_k$ -Werte nach der oben beschriebenen Methode mit Salol als Ausbreitungssubstanz bestimmt. Unter der Annahme von Kugelgestalt und glatter Oberfläche der einzelnen Rohrzucker-Körnchen wurden die  $F_s$ -Werte der Proben berechnet. Daraus lässt sich nach Gleichung (2) ein Höchstwert für  $D_{\min}$  ableiten, der gleich 6,9 Å gefunden wurde. Dieser Wert ist ein Höchstwert, weil die tatsächlich vorhandene Rauheit der Oberflächen, deren Spalten und Risse, den einzusetzenden  $F_s$ -Wert vergrössern und somit das  $D_{\min}$  verkleinern würden. Die untere Grenze für  $D_{\min}$  andererseits muss bei einer Lage von zwei Molekelschichten sein, weil dann das Gitter zu stark gestört sein würde, um noch als Kristallisationskeim wirken zu können. Im folgenden haben wir den dazwischen liegenden Wert von  $D_{\min} = 4,0 \text{ \AA}$  für alle drei ausgebreiteten Substanzen angenommen, was natürlich nur in erster Annäherung richtig sein kann. Auch muss die Möglichkeit im Auge behalten werden, dass der Wert von  $D_{\min}$  mit abnehmender Grösse des Teilchens zunehmen wird. Ein Anstieg erscheint wahrscheinlich wegen der zunehmenden Gestörttheit des Gitters mit abnehmendem Radius, welche durch eine Zunahme von  $D_{\min}$  kompensiert werden muss.

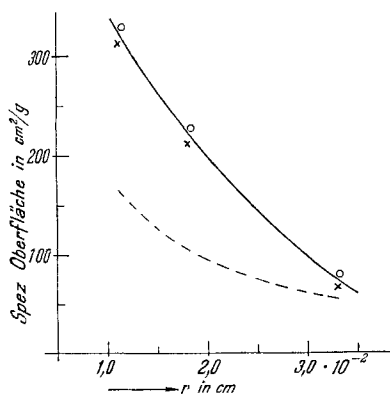


Fig. 1.

○ Rohrzucker. × NaCl.

- - - - Berechnete Kurve für Kugelteilchen mit glatter Oberfläche.

In Fig. 1 sind die Werte der spezifischen Oberfläche der Rohrzucker- und NaCl-Proben mit  $D_{\min} = 4,0 \text{ \AA}$  gegen den mittleren Kornradius aufgetragen. Die gestrichelte, tiefer liegende Kurve bezieht sich auf Körnchen mit ideal glatter Oberfläche.

Tab. 2 enthält die Messergebnisse an 7 verschiedenen Pulvern mit drei Ausbreitungssubstanzen. Die spezifischen Oberflächen  $F_s$  sind unter der Annahme von  $D_{\min} = 4,0 \text{ \AA}$  errechnet. Die drei Ausbreitungssubstanzen liefern gut übereinstimmende Werte für die spezifischen Oberflächen der verschiedenen Pulver. Es ist keine bessere Übereinstimmung zu erwarten, weil der  $D_{\min}$ -Wert empfindlich die Werte von  $F_s$  beeinflusst, und jener für alle drei Substanzen als gleich gross und unabhängig von der Korngrösse angenommen wurde.

Tabelle 2.

Benutztes Pulver	Ausbreitungssubstanz	Kritische Belegungsdichten $B_k$ in g Subst./g Pulver	Spez. Oberfläche $F_s$ in $\text{qm/g}$
Fe, grob	Salol	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,60
	p-Chlorphenol	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,77
	p-Kresol	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,36
Fe, feinst	Salol	$3,5 \cdot 10^{-3}$	7,0
	p-Chlorphenol	$2,0 \cdot 10^{-3}$	3,8
	p-Kresol	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4,8
CuO	Salol	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,0
	p-Chlorphenol	$1,7 \cdot 10^{-3}$	3,3
	p-Kresol	$1,6 \cdot 10^{-3}$	4,0
Cu	Salol	$4,5 \cdot 10^{-3}$	9,0
	p-Chlorphenol	$3,7 \cdot 10^{-3}$	7,1
	p-Kresol	$3,0 \cdot 10^{-3}$	7,3
Talcum	Salol	$8,8 \cdot 10^{-3}$	17,6
	p-Chlorphenol	$5,0 \cdot 10^{-3}$	9,7
	p-Kresol	$5,5 \cdot 10^{-3}$	13,2
Graphitpulver	Salol	$4,4 \cdot 10^{-2}$	73,5
	p-Chlorphenol	$5,0 \cdot 10^{-2}$	96,0
	p-Kresol	$3,5 \cdot 10^{-2}$	76,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Salol	$1,72 \cdot 10^{-1}$	344,0
	p-Chlorphenol	$1,73 \cdot 10^{-1}$	334,0
	p-Kresol	$1,87 \cdot 10^{-1}$	452,5

An den ermittelten Zahlen lässt sich überdies folgende sehr interessante Gesetzmässigkeit feststellen. Rechnet man nämlich die  $B_k$ -Werte in Mole um, d. h. berechnet man die Anzahl der Mole  $n$ ,

welche auf einer bestimmten Oberfläche, z. B. die eines Grammes eines Pulvers, sich ausbreiten können und vergleicht diese Werte mit deren Molekelflächeninhalten (Salol:  $35,6 \text{ \AA}^2$ , p-Chlorphenol:  $22,0 \text{ \AA}^2$ , p-Kresol:  $17,7 \text{ \AA}^2$ ), wie sie sich aus den *Pauling'schen* Abstandswerten ergeben, so stellt man fest, dass in vielen Fällen diese Molzahlen  $n$  zweier Substanzen umgekehrt sich verhalten, wie die Flächeninhalte  $f$  ihrer Molekel, d. h. es gilt:

$$n_2/n_1 = f_1/f_2 \quad (3)$$

Tab. 3 demonstriert die Fälle, in welchen diese Übereinstimmung, und zwar unabhängig von der Natur der Unterlage, beobachtet wird. Eine einfache Überlegung zeigt aber, dass dies nur dann möglich sein kann, wenn die kritischen Belegungsdichten  $B_k$  der zu vergleichenden Substanzen sich nicht etwa bei der gleichen Schichtdicke  $D_{\text{min}}$  für beide Molekeln einstellen, sondern bei der gleichen Anzahl von Molekelebenen, welche nicht notwendig die gleiche Gesamtdicke für die angewandten Substanzen besitzen.

Tabelle 3.

Substrat	Ausbreitungs- substanz	$n_2/n_1$	$f_1/f_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	p-Chlorphenol (1)	1,29	1,24
	p-Kresol (2)		
	Salol (1)	2,14	2,00
	p-Kresol (2)		
Fe	Salol (1)	1,68	1,62
	p-Chlorphenol (2)		
Fe	p-Chlorphenol (1)	1,21	1,24
	p-Kresol (2)		
CuO	p-Chlorphenol (1)	1,12	1,24
	p-Kresol (2)		
Talcum	p-Chlorphenol (1)	1,30	1,24
	p-Kresol (2)		

Die Beziehung (3) eröffnet die praktische Möglichkeit durch Messen der  $B_k$ -Werte und Vergleichen mit Molekeln bekannten Flächeninhalten den unbekanntem Flächeninhalt vor allem von flachen Molekeln zu ermitteln. Es erscheint möglich, an Hand der Leitfähigkeit von Metallpulvern, über welche in variierendem Grade die Substanzen ausgebreitet werden, diese kritischen Werte durch einen plötzlich einsetzenden Widerstandsanstieg in exakter Weise zu messen, womit wir uns demnächst befassen wollen.

Die beschriebene Methode ist frei von den Schwierigkeiten der Oberflächenbestimmung der Absorptionsmethoden, bei welchen ein



Antagonismus zwischen fester Oberfläche und Lösung um die Substanzen sich einstellt, an welchem Wettstreit nur Teile der Oberfläche, die aktivsten, teilnehmen. Denn es handelt sich hier um eine mehr oder minder erzwungene Besetzung der ganzen Oberfläche durch die Ausbreitung. Ebenfalls ist sie frei von der Kapillarkondensation, welche bei der Gasabsorptionsmethode bei tiefen Temperaturen leicht zu zu hohen Werten für die Oberflächen führen kann. Die Methode erscheint anwendbar nicht nur auf unterkühlte Schmelzen, sondern auch auf übersättigte Lösungen, wodurch ihr Anwendungsbereich wesentlich erweitert wird.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass bei der Ausbreitung organischer Substanzen auf der Oberfläche fein verteilter fester Stoffe eine kritische Belegungsdichte  $B_k$  existiert, oberhalb welcher die Mischungen als Wachstumskeime für die unterkühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanzen wirken können. Dieser Umstand kann zur Berechnung der inneren spezifischen Oberfläche von Pulvern benutzt werden. In vielen Fällen zeigt sich überdies, dass die Anzahl der Mole bei den kritischen Belegungsdichten sich umgekehrt verhalten, wie die Flächeninhalte der Molekeln. Diese Tatsache kann zur Ermittlung von unbekanntem Flächeninhalten von Molekeln benutzt werden.

Zürich 6, Vogelsangstr. 5.

---

### 35. Über eine stufenweise Reduktion des Purpurogallintetramethyläthers

von A. Eschenmoser und H. H. Rennhard.

(15. XII. 52.)

Nach *H. Rapoport & J. E. Champion*<sup>1)</sup> ist das 2',3',4'-Trimethoxybenzo-cyclohepten-on-(4) (VII) möglicherweise ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese von Abbauprodukten des Colchicins und verwandter Verbindungen. Die genannten Autoren haben auch erstmals ein Herstellungsverfahren beschrieben, wonach diese Verbindung aus 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd bereitet werden kann. Im folgenden berichten wir über eine Methode, welche die Herstellung des Ketons VII aus Purpurogallin erlaubt, das seinerseits bekanntlich durch Oxydation von Pyrogallol leicht zugänglich ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *H. Rapoport & J. E. Champion*, Am. Soc. **73**, 2239 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *T. W. Evans & W. M. Dehn*, Am. Soc. **52**, 3647 (1930).