

Abb. 2 zeigt die Eichkurve, die durch Messung mit verschiedenen Mengen TI, mit dem Langeschen Colorimeter aufgenommen wurde. Wenn man häufiger die Bestimmung der genannten Ketone vorzunehmen hat, so empfiehlt es sich, eine solche Kurve aufzunehmen. Man kann sich dann die jedesmalige Berechnung ersparen.

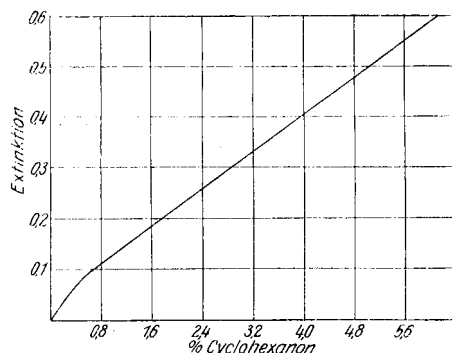


Abb. 2. Eichkurve für Cyclohexanon mit dem Langeschen lichtelektrischen Colorimeter.

tion oder die prozentuale Absorption abzulesen. Ist nur das letztere der Fall, so berechnet man aus der gefundenen prozentualen Absorption (A) die Extinktion (E) nach:

$$E = \log \frac{1}{1 - A/100}$$

Bei primitiveren Instrumenten oder schließlich auch mit gewöhnlichen, aber gleich dimensionierten Reagensgläsern bleibt nichts weiter übrig, als eine Reihe von Vergleichsproben zu machen, indem man etwa von der TI, von 0,1 bis zu 0,8 oder 1 cm<sup>3</sup> anwendet in Abständen von 0,1 cm<sup>3</sup> und sich so eine Vergleichsskala schafft.

Eingeg. 25. April 1941. [A. 31.]

**Berichtigung.** In der Abhandlung von Fr. Müller: *Grundlagen und Bedeutung der neueren chemischen Thermodynamik und Reaktionskinetik* sind folgende Fehler zu berichtigen: S. 337, 1. Sp., in Formel (17) in der Klammer statt  $\ln T$  lies:  $d \ln T$ , r. Sp., Z. 15 v. o., statt  $c_p$  lies:  $C_p$ ; S. 338, 1. Sp. nach Z. 17 v. o., schalte ein: Ähnliche sehr praktische Näherungsformeln sind z. T. vorher von Eucken aufgestellt worden (Chemie-Ingenieur III, 1); r. Sp., Z. 4 v. o., statt  $\Sigma v C_p$  lies:  $\Sigma v c_p$ ; 2 Zeilen nach Formel (30) statt  $\Delta H^0$  bzw.  $\Delta S^0$  lies:  $\Delta H_g$  bzw.  $\Delta S_g$ ; S. 339, r. Sp., Z. 8 v. u., statt äußerlich lies: außerordentlich; S. 340, 1. Sp., Z. 4 v. o., statt  $H_2O_6$  lies:  $H_2O$ ; Z. 5 v. o. statt  $CO_g$  lies:  $CO_{(g)}$ ; Z. 9 v. u. statt: daß nicht alle Moleküle erst aktiviert werden müssen ... lies: daß nicht alle Moleküle eines Systems gleich reaktionsfähig sind, sondern daß die Moleküle erst aktiviert werden müssen, bevor sie miteinander reagieren können.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemisches Institut der Universität Königsberg i. Pr.

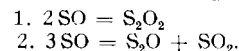
Colloquium am 13. Juni 1941.

Doz. Dr. P. W. Schenk, Königsberg: *Über den Zerfall des Schwefelmonoxyds und die Polyschwefeloxyde.*

Bei der Umsetzung von dampfförmigem Schwefel mit Schwefeldioxyd in der Glühmentladung oder am glühenden Nernststift, bei der Oxydation von Schwefel und gewissen Schwefelverbindungen und einigen anderen Reaktionen entsteht eine gasförmige Substanz, die beim Kondensieren in flüssiger Luft ein orangerotes Kondensat liefert. Die Analyse des Kondensats liefert auch bei Variation der Herstellungsbedingungen ein Verhältnis von S:O = 1:1<sup>1)</sup>. Mit Chlor reagiert das neue Oxyd in der Gasphase wie im kondensierten Zustand unter Bildung von  $SOCl_2$ . Das neue Oxyd des Schwefels wurde deshalb als Schwefelmonoxyd angesprochen. Beim Erwärmen des roten Kondensats zersetzt sich dieses unter Farbänderung von rot nach gelb bei etwa  $-80^\circ$  unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Es hinterbleibt ein Körper, der, zunächst für Schwefel gehalten, sich als sauerstoffhaltig erwies. Dieses gelbe Zersetzungsprodukt des neuen Schwefeloxyds reagiert mit Chlor unter Bildung von  $SOCl_2$ . Damit ist erwiesen, daß auch in dem Zersetzungsprodukt ein Oxyd des Schwefels vorliegt. Beim Erwärmen auf  $100^\circ$  etwa gibt der gelbe Körper das ursprüngliche Oxyd in den Gasraum ab. Die Zusammensetzung des gelben Körpers ist schwankend zwischen S:O = 2,5:1 und etwa 4:1. Er wird deshalb als Polyschwefeloxyd angesehen. Er stellt eine gelbe plastische Masse dar, die einige Tage haltbar ist. Übergießt man das orangerote kondensierte Schwefeloxyd mit gekühltem Tetrachlorkohlenstoff oder anderen organischen Lösungsmitteln, so entstehen intensiv gelbe, sehr reaktionsfähige Lösungen, aus denen sich eine gewisse Menge  $SO_2$  durch Abpumpen entfernen läßt. Diese Lösungen lassen sich auch durch direktes Einleiten des gasförmigen Schwefeloxyds in  $CCl_4$  gewinnen, wie auch von anderer Seite<sup>2)</sup> gezeigt wurde. In den vom überschüssigen  $SO_2$  befreiten Lösungen befindet sich neben Schwefel noch Sauerstoff in gebundener Form, etwa im Verhältnis S:O = 3:1. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergeben Molekulargewichte um 600–900. Pumpt man das Lösungsmittel ab, so hinterbleibt schließlich der gelbe plastische Körper, der beim Erwärmen auf  $100^\circ$  das ursprüngliche gasförmige Schwefeloxyd abgibt.

Molekulargewichtsbestimmungen des gasförmigen Schwefeloxyds ergaben Molekulargewichte um 70. Bei der völligen Zersetzung des gasförmigen Schwefeloxyds in Schwefel und Schwefeldioxyd trat eine Volumverringerung um etwa 25% ein. Das gasförmige neue Oxyd des Schwefels ist also — wenigstens in der Hauptmenge — nicht monomeres  $SO$ . Aus der Gasphase scheidet sich an den Wänden der Gefäße ein irisierender Film ab, der sich bei genauerer Untersuchung nicht als Schwefel, sondern als Polyschwefeloxyd erwies. Damit ist gezeigt, daß der Zerfall des Schwefeloxyds weder in der Gasphase noch im kondensierten Zustand oder in Lösung direkt zu Schwefel und Schwefeldioxyd führt, sondern auf dem Umweg über Polymerisation und allmählichen Abbau der zunächst gebildeten Polyschwefeloxyde (deren sauerstoffärmste Produkte eine beträchtliche Stabilität besitzen) vor sich geht. Die anomalen

Molekulargewichte in der Gasphase sind also nicht auf die Bildung eines metastabilen  $S_2$ -Gases zurückzuführen<sup>3)</sup>, sondern sind durch ein gasförmiges Oxyd des Schwefels verursacht. Sie können interpretiert werden entsprechend den Gleichungen



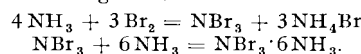
Eine endgültige Entscheidung, ob Gemische von  $SO$  und  $S_2O_2$  oder  $S_2O$  und  $SO_2$  vorliegen, läßt sich vorerst mit Sicherheit noch nicht treffen.

Doz. Dr. M. Schmeißer: *Über Bromstickstoff<sup>4)</sup>.*

Das in der Reihe der Stickstoff-trihalogenide noch fehlende  $NBr_3$  sollte dargestellt werden durch Einwirkung der Glühmentladung auf Stickstoff und Brom. Trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen konnte jedoch keine Vereinigung der beiden Komponenten erzielt werden. Hingegen wurde, wenn Bromdampf und Ammoniak der Entladung ausgesetzt wurden, bei Kühlung mit flüssiger Luft neben Ammoniak und  $NH_4Br$  ein intensiv roter Körper gewonnen, der darüber hinaus auch entstand, wenn die beiden Gase ohne Entladung zur Reaktion gebracht wurden.

Um die rote Substanz frei von  $NH_4Br$  und  $NH_3$  darzustellen, wurde so verfahren, daß Brom und Ammoniak getrennt durch eine auf  $100^\circ$  erhitzte Mischfalle gesaugt wurden, in der sich das gebildete  $NH_4Br$  abschied. An die Mischfalle schloß sich ein auf  $-95^\circ$  gekühltes U-Rohr an, in dem sich die rote Substanz abschied, während das überschüssige  $NH_3$  das U-Rohr passierte.

Der rote Körper wurde analysiert durch Bestimmung der bei der thermischen Zersetzung entstehenden Produkte:  $N_2$ ,  $NH_4Br$  und  $NH_3$ . Hierbei fand sich das Verhältnis  $N_2:NH_4Br:NH_3 = 1:3:2$ , das nach Diskussion aller möglichen Reaktionsprodukte nur mit einer Verbindung der Formel  $NBr_3 \cdot 6NH_3$  zu vereinbaren ist, die nach folgenden Gleichungen entstanden ist:



Dieses Hexamin-Stickstofftribromid ist, wie erwähnt, eine tiefrot gefärbte Substanz, die sich bei  $-67^\circ$  schlagartig zersetzt und in Alkohol, Äther und flüssigem Ammoniak gut löslich ist. Sie läßt sich wegen vorher eintretender Zersetzung durch thermischen Abbau nicht von den  $6NH_3$ -Molekülen befreien.

In Versuchen, die sich mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Ammoniak und Brom beschäftigten, wurde die günstigste Temperatur der Mischfalle zu  $+100^\circ$  ermittelt.

### Anorganisch-physikalisch-chemisches Colloquium an der T. H. Stuttgart

Sitzung vom 12. Juni 1941.

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Grube.

Prof. Dr. R. Fricke: *Über eine vergleichende Untersuchung von Teilchengröße und Teilchenform einer thermischen Umwandlungsreihe mit Hilfe von Röntgenstrahlen und dem Elektronenmikroskop.* (Nach Untersuchungen des Redners sowie von Th. Schoon, Berlin-Dahlem, und W. Schröder, Stuttgart.)

Untersucht wurde die Reihe  $\gamma\text{-FeOOH}$  (rhombisch) —  $\gamma\text{-Fe}_2O_3$  (kubisch) —  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  (hexagonal). Die Resultate der röntgenographischen Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

<sup>1)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **233**, 305 [1937].

<sup>2)</sup> B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. **10**, 491 [1939].

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. **51**, 398 [1938].

<sup>4)</sup> M. Schmeißer, Naturwiss. **28**, 63 [1940]; Z. anorg. allg. Chem. **246**, 284 [1941].

Präparat	Maximale Erhitzungs-temperatur	Mittlere Teilchengröße in Richtung der Achsen
$\gamma$ -FeOOH	60°	116 × 47 × 72 Å
$\gamma$ -FeOOH	150°	340 × 54 × 125 Å
$\gamma$ -FeOOH + $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250°	nicht auswertbar
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400°	47 Å
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500°	263 × 66 Å } Hauptausdehnung in
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°	271 × 174 Å } Richtung d. a-Achse

Elektronenmikroskopisch (Schoon) ergaben sich für das Ausgangsmaterial Kristallnadeln von etwa 100 Å Dicke und 1000—2000 Å Länge. Nach dem Trocknen des  $\gamma$ -FeOOH bei 150° waren die Kristallnadeln etwas dicker geworden. Bei den weiteren Umwandlungen bis 500° einschließlich blieben die Kristallnadeln erhalten. Bei 750° waren sie verschwunden. Statt dessen waren auf dem Elektronenmikrophotogramm klumpige Gebilde von zwischen etwa 500 und 2000 Å Dicke mit teilweise kristalliner Begrenzung zu erkennen.

Die Untersuchungsreihe ergibt also, daß röntgenographisch kleinere Kohärenzbereiche erfaßt wurden, als mit dem Elektronenmikroskop. Das Elektronenmikroskop erfaßt beim Ausgangsmaterial Kriställchen, deren Kohärenzbereiche kleiner sind als die Kristallgröße. Bei der thermischen Umwandlung der Kristallstruktur bleibt Form und Größe der ursprünglichen Gesamtkriställchen über 2 vollkommene Änderungen der Kristallstruktur hinweg bestehen. Erst bei 750°, wo die halbe absolute Schmelztemperatur des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überschritten ist, ändert sich die Form der Sekundärteilchen.

Bei dem Befund ist zunächst bemerkenswert, daß Kriställchen, deren Größe wesentlich unterhalb der sonst für Mosaikblöcke von Kristallen angenommenen Größenordnung liegt, selbst noch weiter untergeteilt sein können. Hieraus ergibt sich, daß einerseits aus der Verbreiterung von Röntgeninterferenzen zu erschließende mittlere Teilchengrößen eine zu große Oberfläche liefern können, weil die Kohärenzbereiche zu größeren Kristallen oder Aggregaten verwachsen sind, und daß andererseits auch im Innern von Elektronenmikroskopisch sichtbar zu machenden Kristallen u. U. noch mit adsorptiv und katalytisch wirksamen Grenzflächen zu rechnen ist.

Bei der *Aussprache* wies Dehlinger, Stuttgart, darauf hin, daß bei Metallen die Größe der Mosaikblöcke, insbesondere nach Umwandlungsvorgängen, stark herabgesetzt sein kann. Schröder, Stuttgart, machte darauf aufmerksam, daß die von ihm vorgenommene Untersuchung der besprochenen Umwandlungsreihe mit Hilfe der Emaniermethode Otto Hahns ganz sicher erweist, daß in den elektronenmikroskopisch sichtbar zu machenden nadel- und fadenförmigen Gebilden nach der Umwandlung des  $\gamma$ -FeOOH in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lücken und Grenzflächen vorhanden sein müssen, weil bei dieser Umwandlung das Emaniervermögen steigt. Hierdurch würde das Verhältnis des röntgenographischen zum elektronenmikroskopischen Befund weiter erhärtet. Graf, Stuttgart, wies darauf hin, daß bei dem Angriff von Gasen auf Metalle nachgewiesen werden konnte, daß nicht nur an Korn-, sondern auch an Mosaikblockgrenzen verstärkte chemische Angriffe einsetzen können.

Prof. Dr. Fricke, Stuttgart: Über die Oberflächenenergie von Metallkristallen<sup>5)</sup>.

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der aus der röntgenographisch ermittelten Teilchengröße berechneten Oberfläche und dem Wärmeinhalt fein verteilter Metalle (im Lösungs-calorimeter) hatten sich für die mittlere Gesamtoberflächenenergie von Metallen Werte ergeben, die sehr stark schwankten. Speziell beim Gold ergab eine Untersuchung zusammen mit F. R. Meyer eine mittlere Gesamtoberflächenenergie von 670 erg/cm<sup>2</sup>. Nach Untersuchungen von Tammann und Böhme über die Schrumpfkraft von Goldlamellen ergaben sich aber für die freie Oberflächenenergie  $\sigma$  des Goldes bei Zimmertemperatur schätzungsweise Werte von 1400—1500 erg/cm<sup>2</sup>, während die mittlere Gesamtoberflächenenergie  $u_s$  sich für die gleiche Temperatur zu etwa 1500 bis 1600 erg/cm<sup>2</sup> abschätzen ließ. Da die von Tammann benutzten Goldlamellen bestimmt Korngrenzen enthielten, war sogar für diese Werte noch anzunehmen, daß sie nur eine untere Grenze angaben.

Da weiterhin auch die oben zuerst referierte Untersuchung zusammen mit Schoon starke Verwachsungen der Primärteilchen erwies, welche beim Vergleich röntgenographisch ermittelter Teilchengrößen mit Lösungswärmen zu kleine Oberflächenenergien vortäuschen müßten, so war es von allergrößtem Interesse, zunächst einmal zuverlässige Werte für die tatsächliche Oberflächenenergie von festen Körpern zu bestimmen. Nach neueren Untersuchungen von Volmer, Kossel und vor allem von Stranski und Mitarbeitern ergibt sich nun die Möglichkeit, insbesondere für Metallkristalle, die Oberflächenenergie der einzelnen Kristallflächen aus den Sublimationswärmen zu berechnen. Es wurde so für verschiedene Kristallflächen einer Reihe von Metallen die Oberflächenenergie  $\sigma$  auf Grund von durch K. K. Kelley bestimmten bzw. berechneten Sublimationswärmen ermittelt und mitgeteilt. Einige dieser Oberflächenenergien finden sich in folgender Tabelle:

<sup>5)</sup> Vgl. auch Naturwiss. 29, 365 [1941].

#### 1. Hexagonal dichteste Kugelpackung.

Metall	Atomare Sublimations-wärme bei 25° in kcal	$\sigma_{001}$ in erg/cm <sup>2</sup>
Mg	35,91	730
Zn	31,19	900
Cd	26,75	620

#### 2. Kubisch flächenzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	$\sigma_{111}$ in erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{001}$ in erg/cm <sup>2</sup>
Al	67,50	1670	1920
Ni	98,28	3220	3700
Cu	81,53	2530	2910
Ag	69,12	1680	1930
Au	90,49	2210	2540
Pb	46,39	770	890

#### 3. Kubisch raumzentriertes Gitter.

Metall	Sublimationswärme bei 25° in kcal	$\sigma_{110}$ in erg/cm <sup>2</sup>	$\sigma_{001}$ in erg/cm <sup>2</sup>
Cr	89,37	2750	3610
$\alpha$ -Fe	96,68	3010	3980

Die Zahlen zeigen, daß beim Gold die Annahme tatsächlich zutreffend ist, daß die von Tammann und Böhme gefundenen Werte nur untere Grenzwerte sind.

Eine Umrechnung der Werte der freien Oberflächenenergie  $\sigma$  auf die Gesamtoberflächenenergie  $u_s$  ergab, daß  $u_s$  sich bei 25° p nur um Beträge von  $\sigma$  unterscheidet, welche innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnung liegen.

Vortr. wies darauf hin, daß sich nicht nur aus der mit Hilfe der Sublimationswärme noch einfacher zu berechnenden atomaren (nicht der in der Tabelle stehenden spezifischen) Oberflächenenergie ohne weiteres ergibt, welche Kristallflächen wegen ihres geringen Energieinhaltes besonders bevorzugt sind [(0001) bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung, (111) beim kubisch flächenzentrierten und (011) beim kubisch raumzentrierten Gitter], sondern daß man prinzipiell aus der Sublimationswärme auch für jedes definierte Modell einer aktiven Stelle, ganz gleich, ob es sich um Ecken, Kanten, Atomspitzen oder Atomlöcher handelt, definierte Energieinhalte berechnen kann. Auch hierfür wurden Beispiele angegeben.

Bei der *Aussprache* wies Grube, Stuttgart, auf die eigene Beobachtung hin, daß frei aus Lösung kristallisierendes Gold sich in Form von Oktaedern ausbildete, was in guter Übereinstimmung damit steht, daß die Oktaederfläche beim kubisch flächenzentrierten Gitter die geringste Oberflächenenergie besitzt.

### Deutsche Keramische Gesellschaft E. V. Sächsische Bezirksgruppe

Tagung in Meißen am 26. April 1941.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann.

Dr. H. Särchinger, Deutsches Forschungsinstitut für Steine und Erden, Köthen (Anhalt): Die Anwendung der Dreiecksprojektion zur Charakterisierung keramischer Rohstoffe und Berechnung von Massen<sup>6)</sup>.

Betrachtet man den Ton als ein Ergebnis geologisch tätiger Kräfte, so muß man richtiger von einem Tongestein sprechen. Gesteine lassen sich aber bekannterweise recht gut in einer Dreiecksprojektion nach ihrem Chemismus zur Darstellung bringen, wie die Arbeiten von Osann, Becke u. Niggli zeigen. Die erste Anwendung der Dreiecksprojektion bei geeigneter Auswahl der Eckkomponenten, wobei der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Wert zunächst herausgelassen wurde, hat ergeben, daß eine abgeänderte Form der ursprünglichen Osannschen Darstellung im gleichseitigen Dreieck zu einem günstigen Ergebnis führt. Die Trennung grob- und feinkeramischer Rohstoffe nach ihrem Chemismus ist möglich, und dadurch können verschiedene Angaben über die spätere zweckmäßige Verwendbarkeit der Rohstoffe gemacht werden.

Der Versuch, die Osannsche Dreiecksprojektion auf den Luderseheimer Ton unter Berücksichtigung der chemischen Analyse anzuwenden, ergab, daß dies ohne weiteres nicht möglich ist, daß aber unter Ausnützung der beweglichen und anpassungsfähigen Raumprojektion das Resultat der Korngrößenverteilung sowie die paläogeographischen Tatsachen und die praktischen Ergebnisse im Betrieb bestätigt werden konnten. Auch beim Dobbertiner Ton erfordert die Abweichung im CaO-Gehalt eine Umkehrung des Quotienten CaO:MgO. Die Anwendung der Raumprojektion legt den an feinsten Kornklassen reichen Ton in ein Gebiet, das ähnliche Tone, wie die von Mallis und Papendorf (Mecklb.) aufweist. Diese Tone sind im Trockenpreßverfahren nicht verwendbar.

Dr. F. Kirnbauer: Feldspat- und Kaolinlagerstätten Mittel-, Ost- und Südeuropas<sup>7)</sup>.

<sup>6)</sup> Vgl. a. Staerker, Chem. Fabrik 14, 147 [1941].

<sup>7)</sup> Ebenda, S. 148.