

Abb. 2 zeigt die Eichkurve, die durch Messung mit verschiedenen Mengen TL 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.

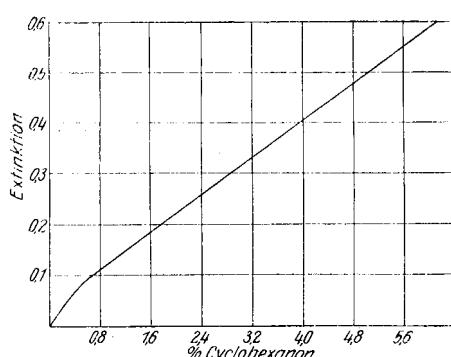


Abb. 2. Eichkurve für Cyclohexanone mit dem Langeschen lichtelektrischen Colorimeter.

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 primitivem 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 TL 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  $\Delta H^\theta$  bzw.  $\Delta S^\theta$  lies:  $\Delta H_g^\theta$  bzw.  $\Delta S_g^\theta$ ; S. 339, r. Sp., Z. 8 v. u., statt äußerlich lies: außerordentlich; S. 340, 1. Sp., Z. 4 v. o., statt  $H_2O$  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.

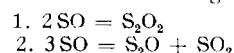
Colloquium am 13. Juni 1941.

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

Bei der Umsetzung von dampfförmigem Schwefel mit Schwefel-dioxyd in der Glimmentladung oder an 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 orangefarbenes 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 zerstetzt 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 Zersetzungspunkt des neuen Schwefeloxids reagiert mit Chlor unter Bildung von  $SOCl_2$ . Damit ist erwiesen, daß auch in dem Zersetzungspunkt 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 Polyschwefel-oxid angesehen. Er stellt eine gelbe plastische Masse dar, die einige Tage haltbar ist. Übergeißt man das orangefarbene kondensierte Schwefeloxid 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 Schwefeloxids 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 Molgewichte um 600—900. Pumpst man das Lösungsmittel ab, so hinterbleibt schließlich der gelbe plastische Körper, der beim Erwärmen auf  $100^\circ$  das ursprüngliche gasförmige Schwefeloxid abgibt.

Molekulargewichtsbestimmungen des gasförmigen Schwefel-oxids ergaben Molgewichte um 70. Bei der völligen Zersetzung des gasförmigen Schwefeloxids in Schwefel und Schwefeldioxyd trat eine Volumenverringerung 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 Poischwefeloxid erwies. Damit ist gezeigt, daß der Zerfall des Schwefeloxids 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 Polyschwefeloxide (deren sauerstoffarmste 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



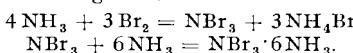
Eine endgültige Entscheidung, ob Gemische von  $SO$  und  $S_2O_2$  oder  $S_2O$  und  $SO_2$  vorliegen, läßt sich vorerst mit Sicherheit noch nicht treffen.

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 Glimmentladung auf Stickstoff und Brom. Trotz unzähliger 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 Hexammin-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> Diese Ztschr. 51, 398 [1938].

<sup>2)</sup> M. Schmeißer, Naturwiss. 28, 63 [1940]; Z. anorg. allg. Chem. 246, 284 [1941].