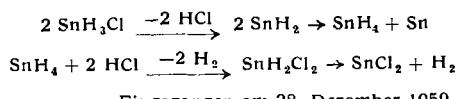


–100 und –50 °C gilt die Dampfdruckgleichung: $\log p$ [Torr] = $-(1520,4/T) + 7,8381$. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt 6954 [cal]. Monochlortannan ist erwartungsgemäß thermisch weniger stabil als das vergleichbare Monochlorgerman. Es zerfällt bei Zimmertemperatur in Sn, SnCl_2 und H_2 , z. B. nach:



Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 868]

- ¹⁾ A. Stock u. C. Somiesky, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 695 [1919]. —
²⁾ L. M. Dennis u. P. R. Judy, J. Amer. chem. Soc. 57, 2322 [1929].

Thio-unterbromige Säure

Über Säuren des Schwefels, XXV¹⁾

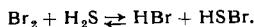
Von Privat-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. IRMA LÖWE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

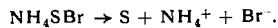
Thio-unterhalogenige Säuren waren bislang unbekannt. Wegen der verschiedenen Elektronegativitäten des Schwefels und der Halogene sollten $\text{H}-\overset{\delta}{\text{S}}-\overset{\delta}{\text{Br}}$ und $\text{H}-\overset{\delta}{\text{S}}-\overset{\delta}{\text{J}}$ den analogen Sauerstoffverbindungen insofern ähnlich sein, als dem Halogen darin eine positive Ladung zuzusprechen ist, während im Falle des Chlors die

Verhältnisse umgekehrt liegen müßten, ein $\text{H}-\overset{\delta}{\text{S}}-\overset{\delta}{\text{Cl}}$ also im angegebenen Sinn polarisiert sein sollte.

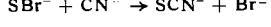
Wir fanden, daß elementares Brom in Chloroform oder Methylenchlorid unter schonenden Bedingungen mit H_2S reagiert:



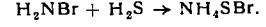
Das Gleichgewicht kann durch Entfernen des HBr oder Zusatz von trockenem Ammoniak nach rechts verschoben werden. Mit NH_3 entsteht NH_4SBr . Dieses Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure ist bei tiefen Temperaturen beständig. In Wasser löst es sich zunächst klar auf, zerfällt dann aber rasch:



Der gleiche Zerfall findet beim Erwärmen des trockenen Salzes auf Raumtemperatur statt. Frische wässrige NH_4SBr -Lösungen reagieren mit Silbernitrat unter Bildung von Ag_2S , mit Kaliumcyanid nach



unter Bildung von Rhodanid. Das Ammoniumsalz der Thio-unterbromigen Säure entsteht direkt auf einem zweiten Weg: Brom bildet in Äther mit Ammoniak Bromamin neben unlöslichem, abfiltrierbarem Ammoniumbromid²⁾. Solche ätherischen Bromamin-Lösungen reagieren mit H_2S unter schonenden Bedingungen:



Ähnlich wurde Thio-unterjodige Säure (HSJ) erhalten.

Eingegangen am 28. Dezember 1959 [Z 864]

- ¹⁾ XXIV. Mitt.: M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber., im Druck. —
²⁾ W. Moldenhauer u. M. Burger, Chem. Ber. 62, 1615 [1929].

Versammlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

Berlin, 29. September bis 3. Oktober 1959

Auf dieser Tagung vom 29. September bis 3. Oktober 1959 in Berlin wurden 18 Hauptvorträge und 141 Kurzreferate gehalten.

Aus den Vorträgen:

P. DEBYE, Ithaca, New York: Strukturbestimmung mittels Streustrahlung.

Vortr. erläuterte an zwei Beispielen, welche Aussagen über die Struktur eines Streumediums aus Messungen der Streustrahlung möglich sind. Aus der Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlung kann man z. B. auf die spezifische Oberfläche und die Kornverteilung eines Katalysators schließen. Da in der Regel die Korngröße groß gegen die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist, umfaßt die gestreute Intensität nur einen kleinen Winkel um den primären Strahl, d. h. es liegt Kleinwinkelstreuung vor. Aus der Intensitätsverteilung als Funktion des Winkels kann man eine Korrelationsfunktion ermitteln, die direkt ein Maß für die Porosität ist. Die Form des Intensitätsabfalls gibt noch Aufschluß, ob eventuell eine bevorzugte Lochgröße vorhanden ist.

Das zweite Beispiel sollte zeigen, wie man aus der beim Durchschreiten des kritischen Punktes eines Gases sowie des kritischen Löslichkeitspunktes einer Flüssigkeitsmischung auftretenden kritischen Opaleszenz auf die Reichweite der Molekularkräfte schließen kann. Neuere Untersuchungen ergaben, daß die Intensitätsverteilung des dabei gestreuten Lichtes stark unsymmetrisch im Sinne einer Vorwärtsstreuung ist. Aus der räumlichen Verteilung der Streustrahlung und der Abhängigkeit der Intensität von der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt kann man eine Korrelationslänge errechnen, die Rückschlüsse auf den Verlauf der Molekularkräfte mit dem Abstand der Moleküle gestattet. Bei kleinen Molekülen erstreckt sich das zu untersuchende Temperaturintervall jedoch nur einige Hundertstel Grad um den kritischen Punkt.

R. BERMAN, Oxford: Heat Transport in Solids: The Quest for a Perfect Crystal.

Die von Peierls in den 30er Jahren aufgestellte Theorie der Wärmeleitung durch Gitterschwingungen sagte einen exponentiellen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit abnehmender Temperatur voraus. Die wenigen experimentellen Prüfungen dieser Theorie zeigten zum Teil starke Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit; lediglich Messungen an Saphir und festem Helium bestätigten sie in einem größeren Temperaturintervall. Der Grund hierfür ist, daß bei tiefen Temperaturen die Streuung der Photonen an den Gitterfehlern und Grenzflächen die in der Peierlschen Theorie nur berücksichtigte gegenseitige Wechselwirkung der Photonen immer mehr überwiegt, so daß die thermische Leitfähigkeit

keit mit abnehmender Temperatur ein Maximum durchläuft und schließlich bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf Null abfällt. Zu diesen Gitterfehlern zählen auch bei nicht monoisotopen Kristallen die durch die statistische Verteilung der verschiedenen Isotope hervorgerufenen Massenschwankungen. Dieser Isotopeneffekt wurde vom Vortr. an LiF mit verschiedenen Konzentrationen an ^{6}Li bzw. ^{7}Li untersucht. Es ergab sich, daß wirklich die Isotopenzusammensetzung der Elemente, aus denen der Kristall aufgebaut ist, die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen um das Vielfache verändern kann.

Leiter und Halbleiter

F. CAMMERER, München: Zum Leitungsmechanismus bei flüssigem Quecksilber.

Beim Abbremsen einer zirkularen Strömung von Quecksilber wird dadurch ein Strom erzeugt, daß sich die Beiträge der in einer Strömungsschicht von den Nachbarschichten hereindiffundierenden Elektronen nicht völlig herausheben. Die Theorie liefert einen um einen Faktor 25 größeren Effekt, so daß vermutlich ein großer Teil der Leitfähigkeit in Hg auf Löcherleitung mit derselben freien Weglänge wie die Elektronen zurückzuführen ist. Auch Hall-Effekt-Messungen deuten darauf hin.

H. GRÜNDIG, Göttingen: Leitfähigkeit von zonengereinigten Alkalihalogeniden.

An sehr hoch gereinigten KCl-Kristallen (Konzentration von zweiwertigen Störstellen $< 10^{-8}$) wurde die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung σ bis herab zu 50 °C gemessen. Durch Vergleich der $\ln \sigma - \frac{1}{T}$ -Kurve mit der von weniger reinen Kristallen ergab sich, daß die angegebenen Reinheitsgrade nötig sind, um im Temperaturgebiet unterhalb der Eigenleitung reine Ionenwanderung über Kationenlücken mit einer Aktivierungsenergie von 0,77 eV zu erhalten. Die stärkere Temperaturabhängigkeit der weniger reinen Kristalle wird als der Einfluß einer Assoziation der Kationenlücken an die zweiwertigen Fehlstellen gedeutet und aus der Differenz zur Temperaturabhängigkeit der sehr reinen Kristalle eine Bindungsenergie der Assoziate von 0,52 eV errechnet.

G. RÖMELT, D. GEIST und W. SCHLABITZ, Köln: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Gittersuszeptibilität von InAs und InSb.

Bei den n-leitenden III-V-Verbindungen InAs und InSb ist es auf Grund des großen Beitrags, den schon geringe Elektronen- oder Löcherkonzentrationen zur magnetischen Gittersuszeptibilität liefern, sehr schwierig, deren Temperaturabhängigkeit zu