

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 25—32

Aufsatzteil

27. Januar 1920

Zu Bernhard Rathkes 80. Geburtstag.

Von Prof. KARL SCHAUM, Gießen.

Am 20. Januar vollendete Bernhard Rathke sein 80. Lebensjahr; er wurde in Königsberg als Sohn des dortigen Zoologieprofessors M. H. Rathke geboren, studierte in seiner Vaterstadt, später unter Bunsen in Heidelberg, promovierte 1865 in Königsberg, wurde 1869 Privatdozent in Halle, 1873 Lehrer an der höheren Gewerbeschule in Cassel, 1876 Extraordinarius in Halle, siedelte 1882 in gleicher Eigenschaft nach Marburg über und wirkte dort, wo er 1900 zum ordentlichen Honorarprofessor ernannt wurde, lange Jahre, bis Gesundheitsrücksichten ihn zum Rücktritt von der Lehrtätigkeit zwangen. Vor etwa einem Dutzend Jahren verlegte er seinen Wohnsitz nach Meran, sah sich aber während des Krieges durch die dort herrschenden ungünstigen Verhältnisse gezwungen, nach Bad Reichenhall überzusiedeln.

Rathkes Arbeiten behandeln vornehmlich anorganische und organische Verbindungen des Schwefels, Derivate des Harnstoffes und Cyanverbindungen; ferner das Selen, das Ferromangan, die Kriterien der Molekularverbindungen u. a. Durch seine grundlegende Untersuchung über die Reaktion $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ brachte er den ersten experimentellen Gegenbeweis gegen das von Horstmann schon auf theoretischer Grundlage widerlegte Thomsen-

Berthelotsche Prinzip, nach dem jede chemische Umsetzung zur Bildung derjenigen Stoffe führen soll, welche die größte Wärmemenge entwickeln.

Rathke war einer der ersten Hochschullehrer, die dem physikalisch-chemischen Unterrichtsstoff, besonders der chemischen Thermodynamik, durch regelmäßige Vorlesungen gerecht wurden; sein Programm war aber ein sehr vielseitiges: er las außerdem noch über Spezialgebiete der organischen Chemie und der Technologie, auch der physikalischen, wie z. B. über Heizung, Gas- und Wasserversorgung. Seine Schüler werden sich der klaren und anregenden Darstellungen gern erinnern und der überaus gütigen, von idealster Gesinnung erfüllten Persönlichkeit Rathkes in Dankbarkeit gedenken; und allen denen, die öfter in dem trauten, von feinstem Kunstverständnis des Rathkeschen Ehepaars zeugenden Heime weilen durften, werden die schönen, Geist und Gemüt in gleichem Maße befruchtenden Stunden unvergänglich bleiben. Möge dem Jubilar und seiner treusorgenden Gemahlin noch eine lange Reihe von frohen Jahren beschieden sein, die sie die Ungunst der jüngsten traurigen Zeiten einigermaßen verwinden lassen!

[A. 9.]

Die Bedeutung der Absorptionsspektralanalyse für die Erforschung der Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von KONR. SCHAEFER, Leipzig.

Vortrag auf der Hauptversammlung zu Würzburg in der Fachgruppe für anorganische Chemie.

(Eingeg. 10./11. 1919.)

Obwohl schon in früherer Zeit zahlreiche Untersuchungen über die Absorptionsspektren anorganischer Verbindungen ausgeführt wurden, waren die Bestrebungen, diese Messungen für die Bearbeitung bestimmter Probleme der anorganischen Chemie zu verwenden, wenig erfolgreich, und nur vereinzelt gelang es, mit Hilfe optischer Daten Konstitutionsfragen zu lösen oder die Lage chemischer Gleichgewichte zu bestimmen. Der Grund für diesen Mißerfolg ist darin zu suchen, daß man bei der Unkenntnis des Schwingungsmechanismus, der die Lichtabsorption bewirkt, nicht in der Lage war, die Veränderlichkeit der Spektren auf eindeutige Ursachen zurückzuführen.

Eine mehr physikalische Richtung¹⁾ nahm unter Bezugnahme auf die Ergebnisse, die beim Studium der Emissionspektren gewonnen waren, Ursachen vorwiegend physikalischer Art an (Einfluß des Dielektrikums, des Brechungs- und Dispersionsvermögens des Lösungsmittels; Kundtsche Regel).

Die chemische Richtung suchte und fand für jede spektrale Verschiebung eine chemische Ursache, ohne daß es ihr jedoch einwandfrei gelang, den inneren Zusammenhang zwischen optischen und chemischen Phänomenen aufzuklären. Infolgedessen war es möglich, daß z. B. Anhänger wie Gegner²⁾ der Dissoziations- und der Solvattheorie optische Messungen zugunsten ihrer Anschauungen anführen konnten.

Daß chemisch-constitutive Änderungen optisch wirksam sind, hat wohl nie einem Zweifel unterlegen. Die Frage war nur, ob physikalische Momente auch dann einen erheblichen optischen Einfluß auszuüben vermögen, wenn eine chemische Änderung des absorbierenden Stoffes ausgeschlossen ist.

Eine Klärung konnte nur durch eine systematische optische Untersuchung solcher Stoffe herbeigeführt werden, die bei gut charakterisiertem Absorptionstypus chemisch möglichst beständig

sind und Messungen unter recht verschiedenartigen äußeren Bedingungen gestatten. Sobald es gelang, Stoffe zu finden, die z. B. in festem und geschmolzenem Zustande sowie in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen optisch konstant bleiben³⁾, war zum mindesten ein Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür erbracht, daß den oben angeführten physikalischen Momenten höchstens eine untergeordnete Bedeutung beizumessen ist, und daß vielmehr alle spektralen Verschiebungen auf chemische Vorgänge zurückzuführen sind.

Messungen, die auf Grund dieser Fragestellung vom Vortragenden⁴⁾ an Alkalinitraten, von A. Hantzsch⁵⁾ an Verbindungen wie Na_2PtCl_6 , $KMnO_4$ (vgl. auch S. 27) ausgeführt worden sind, bilden die Stütze für die besonders von A. Hantzsch nachdrücklich vertretene „chemische Theorie der Farbe“ und beweisen, daß wir berechtigt sind, bei jeder spektralen Verschiebung nach dem chemischen Vorgang zu fragen, der dieser Änderung zugrunde liegt.

Voraussetzung für einen tieferen Einblick in den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ist die Ausdehnung der Messungen auf ein möglichst weites Spektralgebiet; die Untersuchung soll sich nicht nur auf das sichtbare Spektrum, sondern auch auf das Ultraviolet erstrecken, da viele Stoffe gerade im kurzwelligen Gebiet eine sehr charakteristische Absorption ausüben.

Die meisten älteren optischen Arbeiten sind leider aus dem Grunde wenig oder gar nicht brauchbar, weil sie sich auf eine Bestimmung der Absorptionsgrenzen beschränken und über die Stärke der Absorption, wenn überhaupt, so doch höchstens sehr subjektive Angaben machen.

Es ist aber zu einer vollständigen optischen Charakterisierung eines Stoffes erforderlich, für eine große Zahl von gleichmäßig über

³⁾ Ein Stoff von absolut optischer Konstanz ist noch nicht gefunden worden. Selbst wenn Änderungen der Konzentration optisch völlig wirkungslos bleiben, scheint der Temperatur stets ein wenn auch kleiner Einfluß zuzukommen, und zwar tritt meist mit der Erwärmung eine Verschiebung nach längeren Wellen ein. Beim $KMnO_4$ stellte z. B. Vortragender fest, daß eine Erwärmung von 15° auf 60° die Streifen um etwa 2—3 $\mu\mu$ nach Rot verschiebt. Ob es sich hier um einen „reinen“ Temperatureffekt oder um geringfügige chemische Änderungen, etwa des Solvatationszustandes handelt, kann kaum entschieden werden.

⁴⁾ Z. wiss. Photogr. 8, 212; 17, 193.

⁵⁾ Ber. 41, 1216, 4328; Z. physik. Chem. 63, 387; Z. f. Elektrochem. 18, 470.

¹⁾ K. Kayser, Spektroskopie Bd. III, Kap. 2.

²⁾ Desgl. S. 118—128.

das Spektrum verteilten Wellenlängen die Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, und zwar, wenn es sich um Lösungen handelt, für ein weites Konzentrationsintervall. Diese Werte werden zweckmäßig graphisch dargestellt, und man erhält so die typischen „Absorptionskurven“.

Für das sichtbare Spektrum kann man verhältnismäßig schnell die Extinktionswerte ermitteln, wenn man nach der eleganten Methode von F. Weigert⁶⁾ arbeitet. Die bisher für das Ultraviolett übliche Photographie der Spektren nach Hartley-Baly⁷⁾ ist zwar für Vergleichsmessungen brauchbar, doch sind die so gefundenen Kurven stark verzerrt, weil sie noch die Intensitätsunterschiede des Emissionsspektrums der Lichtquelle (meist Eisenbogen) und die spezifischen Eigenschaften der Trockenplatte enthalten. Die Ultraviolettphotometrie nach Hennig⁸⁾ bedeutet einen erheblichen Fortschritt, doch hat sie wieder den Nachteil, daß sie eine schwer herzstellende Lichtquelle von langdauernder Unveränderlichkeit der Intensität verlangt.

Diesen Nachteil vermeidet eine vom Vortragenden gemeinsam mit M. Hardtmann ausgearbeitete Methode, die mit einfachen Mitteln herzustellen ist und gestattet, verhältnismäßig genaue Extinktionsmessungen im Ultraviolett auszuführen. Die Anordnung sei hier nur kurz skizziert; eine ausführliche Beschreibung und eine Prüfung der Genauigkeit der Methode folgt in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie.

Absorptionsrohr A_1 (sog. Balyrohr) mit dem Lösungsmittel eingeschaltet, während das Licht der näheren Lichtquelle durch die Lösung im Rohr A_2 geht. Die Photographie der Absorptionsspektren erfolgt in der Weise, daß Reihen von Aufnahmen bei verschiedenen Schichtdicken (die aber jedesmal für Lösungsmittel und Lösung gleich sind) zwischen 50—4 mm gemacht werden, wodurch Reihen von Spektrenpaaren entstehen¹⁰⁾. In jedem Spektrenpaar werden die Linien von gleicher Intensität (Schwärzung) ermittelt. Diese Linien stellen die Wellenlängen des Lichtes dar, das durch den absorbierenden Stoff auf $1/10$ seiner ursprünglichen Intensität geschwächt worden ist¹¹⁾.

Trägt man nun in ein Koordinatensystem die so bestimmten Wellenlängen (oder Schwingungszahlen) als Abszissen, die Logarithmen der Schichtdicken¹²⁾ der Lösung als Ordinaten ein, so kann man eine Kurve zeichnen, die für alle Schichtdicken diejenigen Wellenlängen darstellt, bei denen der absorbierende Stoff das durchfallende Licht auf $1/10$ schwächt. Die so gefundene Extinktionskurve hat gegenüber den nach Hartley-Baly bestimmten Kurven der Absorptionsgrenzen den Vorzug, daß sie frei von den oben erwähnten Einflüssen ist, die unter Umständen zu erheblichen Täuschungen Veranlassung geben. Man kann ferner bei dieser Methode Lösungsmittel mit Eigenabsorption verwenden (z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.), während man nach Hartley-Baly auf praktisch nicht absorbierende Lösungsmittel beschränkt blieb, eine Forderung, die um so schwerer zu erfüllen war, je weiter sich die Absorptionsmessung nach kürzeren Wellen erstreckte. Nach der hier beschriebenen Methode kann hingegen die Untersuchung bis zum äußersten Ultraviolett ausgedehnt werden, da sich die Intensität der Lichtquellen und die Dauer der Exposition in weiten Grenzen steigern läßt.

Die Absorptionskurven sind in folgender Weise zu verwerten: Es werden verglichen:

1. Kurven eines Stoffs bei verschiedenen Konzentrationen seiner Lösung. Hier sind zwei Fälle möglich:

a) Die Kurven fallen zusammen, d. h. das Beersche Gesetz, nach dem sich die Lichtabsorption nicht ändert, wenn die Konzentrationen sich umgekehrt verhalten wie die Schichtdicken, ist gültig. Folgerung: der absorbierende Komplex ist bei der Verdünnung unverändert geblieben. Beispiel: KNO_3 (s. S. 26, Tafel 1).

b) Es entsteht eine Kurvenschar, d. h. das Beersche Gesetz wird nicht erfüllt. Folgerung: Es hat eine Verschiebung von Gleichgewichten stattgefunden. Liegt ein Gleichgewicht zwischen A (farbig) \rightleftharpoons B (farblos) vor, so sind die Kurven vertikal zueinander verschoben, und die vertikalen Ab-

stände geben ein Maß für die Änderung der Konzentration von A. Beispiel: SO_2 in Wasser (Tafel 2). Wenn sowohl A wie B absorbieren, so entstehen Kurvenscharen wie bei der Salpetersäure (Tafel 5, S. 28).

¹⁰⁾ Zur Kontrolle kann man nach entsprechender Verschiebung der Funkenstrecken die Rohre A_1 und A_2 vertauschen und die Aufnahme wiederholen. Hierdurch werden zufällige Ungleichheiten in der Intensität der Lichtquellen kompensiert. Bei unseren Versuchen erhielten wir aber fast immer identische Kurven.

¹¹⁾ Es ist natürlich auch möglich, nur mit einer Lichtquelle zu arbeiten und durch ein Prismensystem zwei Strahlengänge (für Lösungsmittel und Lösung) zu erzeugen, von denen der eine durch einen rotierenden Sektor geschwächt wird. Eine solche Anordnung würde aber eine komplizierte Quarzoptik erforderlich machen, die überdies den Nachteil einer erheblichen Eigenabsorption hätte. Die bei der oben beschriebenen Anordnung benutzten zwei Lichtquellen zeigten bei vergleichenden Messungen eine wider Erwarten gute Übereinstimmung, so daß diese Methode wegen der Einfachheit der benötigten Hilfsmittel bevorzugt wurde.

¹²⁾ Die logarithmische Auftragung der Schichtdicken erfolgt besonders aus praktischen Gründen, um eine Vertikalverkürzung der Kurven zu erzielen.

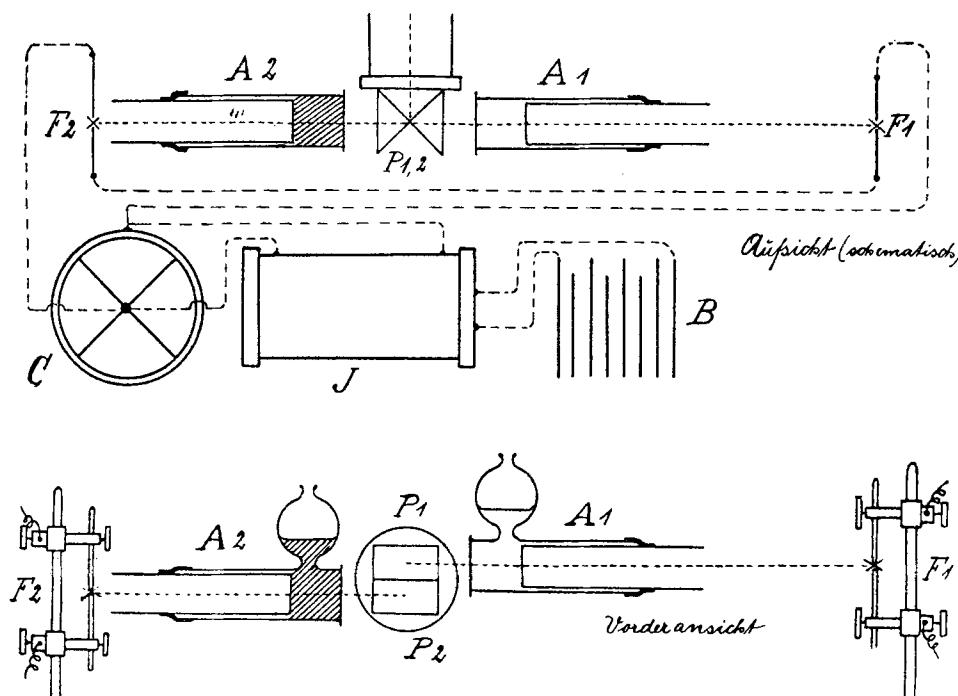


Fig. 1. Anordnung zur Photometrie im Ultraviolett.
 P_1, P_2 Total reflektierende Quarzprismen.
 A_1 Absorptionsgefäß für das Lösungsmittel.
 B Batterie.
 A_2 Absorptionsgefäß für die Lösung.
 J Induktorium.
 C Kondensator.

Zwei total reflektierende Quarzprismen P_1 und P_2 sind übereinander auf dem Spalte eines Quarzspektrographen angebracht und ermöglichen, von zwei auf beiden Seiten des Kollimatorrohres befindlichen Lichtquellen zwei unmittelbar übereinanderliegende Spektren zu erzeugen. Als Lichtquellen dienen zwei Funkenstrecken F_1 und F_2 zwischen genau gleichweit entfernten Elektroden⁹⁾ (z. B. Eisenstiften), und zwar gehen dieselben Entladungen eines durch einen großen Funkeninduktor J aufgeladenen Kondensators C (1—2 große Leidener Flaschen) gleichzeitig durch beide Funkenstrecken, die dann Lichtquellen von praktisch gleicher Intensität darstellen. Die Entfernung der Funkenstrecken werden so bemessen, daß sich die Lichtintensitäten z. B. wie 1:10 verhalten. In den Strahlengang der entfernteren Lichtquelle wird dann das

⁶⁾ Ber. 49, 1496.

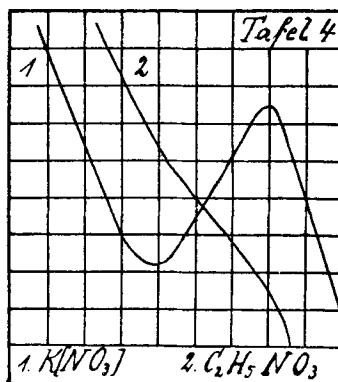
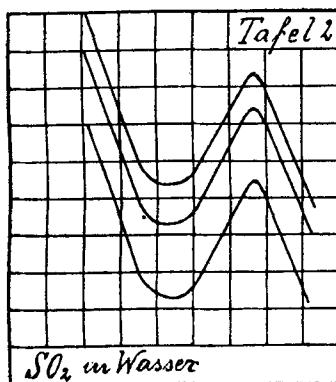
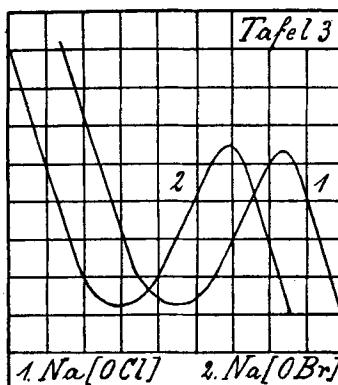
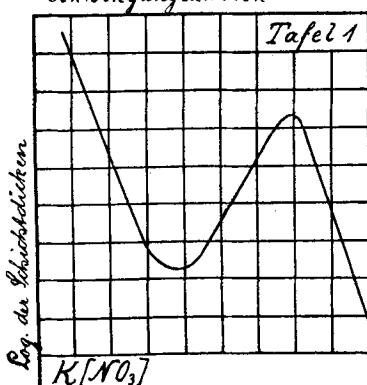
⁷⁾ Eine ausführliche Darstellung der Technik der Ultraviolettspektroskopie nach Hartley-Baly gibt: H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. S. Hirzel, Leipzig 1911.

⁸⁾ Ber. 45, 2819.

⁹⁾ In der Figur (schematische Aufsicht) sind die vertikalen Funkenstrecken um 90° gedreht.

2. Kurven verschiedener, nach chemischen Gesichtspunkten vergleichbarer Stoffe.
 a) Die Kurven haben gleiche oder ähnliche Form, sind aber horizontal zueinander verschoben. Folgerung: Die Struktur beider Stoffe ist im wesentlichen dieselbe und es bestehen nur Unterschiede in der Stärke der wirksamen Affinitätskräfte. Beispiel: $\text{Na}[\text{ClO}]$ und $\text{Na}[\text{BrO}]$ (Tafel 3). Die Horizontalverschiebung ist häufig noch mit einer Verstärkung oder Schwächung der Absorption verbunden.
 b) Ein neues Absorptionssystem ist entstanden, etwa durch Übergang der selektiven Absorption in eine Endabsorption. Folgerung: Der Chromophor hat eine wesentliche konstitutive Änderung erfahren. Beispiel: $\text{K}[\text{NO}_3]$ und $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (Tafel 4).
 3. Kurven von zwei hintereinander geschalteten Stoffen und Kurven der Mischung dieser Stoffe (Differenzmethode)¹³⁾.

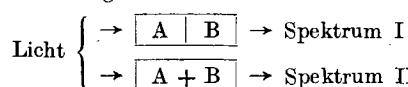
Schwingungszahlen



Verschiebungen von Absorptionskurven.

(Diese Absorptionskurven stellen schematisch einige typische optische Verschiebungen dar; die genauen Kurven sind in den angeführten Arbeiten wiedergegeben.)

Nach dieser Methode läßt sich z. B. ermitteln, ob und in welchem Grade die Stoffe A und B (von denen wenigstens einer absorbieren muß), miteinander reagieren.



Wenn die Spektren identisch sind, so hat offenbar keine Reaktion zwischen A und B stattgefunden, während sich aus der Differenz der Absorptionskurven qualitative und meist auch quantitative Schlüsse auf die stattgehabte Reaktion und die Lage des Gleichgewichts ableiten lassen.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die unter 1 a angeführten Fälle, also die Stoffe, deren Spektrum unverändert bleibt. Hierher gehören, wie schon erwähnt, die vom Verfasser untersuchten Alkalinitrate, die durch eine auffällige Konstanz des Spektrums ausgezeichnet sind. Für Lösungen ergab sich eine völlige Unabhängigkeit vom Dissoziationsgrade, ja das charakteristische Absorptionsband war auch in Schliffen von festem $\text{K}[\text{NO}_3]$ und in geschmolzenem $\text{K}[\text{NO}_3]$ erhalten geblieben, was beweist, daß die Solvatation hier keine Änderung des farbigen Komplexes $[\text{NO}_3]$ hervorruft.

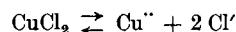
¹³⁾ Z. anorg. Chem. 104, 216.

Die Untersuchungen von A. Hantzsch führten ferner zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß alle Verbindungen mit solchen farbigen Komplexen, die im Sinne der Koordinationslehre A. Werner's gesättigt sind, optisch konstant blieben. Dies wurde nachgewiesen für Komplexe wie $[\text{PtCl}_6]'$, $[\text{CrO}_4]'$, $[\text{MnO}_4]'$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]'$ usw. Die in der 2. Sphäre gebundenen Atome (oder Gruppen) sind optisch bedeutungslos, es absorbiert also die Säure $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ebenso wie deren Salze mit farblosen Kationen, z. B. $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, und zwar sowohl in Wasser wie in nichtdissoziierenden Medien.

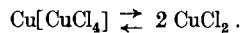
Im scharfen Gegensatz hierzu sind die Vorgänge in der ersten Sphäre des Zentralatoms durch bedeutende spektrale Effekte ausgezeichnet, wie aus folgenden Beispielen ersichtlich ist: $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]'$ (blau), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]'$ (tiefblau), $[\text{CuCl}_4]'$ (gelbgrün?), $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]'$ (rot), $[\text{CoCl}_4]'$ (blau), $[\text{Co}(\text{SCN})_4]'$ (blau) usw.

Hierach mußte eine neue Vorstellung vom Dissoziationsphänomen Platz greifen: Der elektrolytische Zerfall stellt nicht mehr den eingreifenden Vorgang dar, den man früher annahm, sofern das abdissoziierende Atom (oder die Atomgruppe) schon vorher in der zweiten Sphäre (nach A. Werner „ionogen“) gebunden war.

Die Veränderungen des Spektrums, die viele Elektrolyte bei der Verdünnung zeigen, und die zu der irrgen Vorstellung geführt haben, daß undissozierte Moleküle und Ionen verschiedenfarbig sind, dürfen jetzt grundsätzlich nicht mehr in dem Dissoziationsvorgang selbst gesucht werden — auch dann nicht, wenn zwischen Dissoziationsgrad und optischer Verschiebung ein Parallelismus gefunden wird —, sondern man hat hier stets Reaktionen in der 1. Sphäre anzunehmen. So ist die bekannte Farbänderung von Grün nach Blau bei der Verdünnung konzentrierter Lösungen von Kupferchlorid nicht auf die einfache Dissoziation

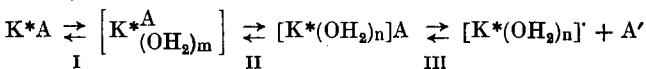


zurückzuführen, sondern auf Verschiebungen von Komplexgleichgewichten, wie z. B.:



Da hier Komplex- und Dissoziationsgleichgewichte miteinander gekoppelt sind, so ist die frühere irrgre Auffassung wohl verständlich.

Auch der Solvationsgrad des farbigen Komplexes (worunter hier in erster Linie die in der 1. Sphäre gebundenen Moleküle des Lösungsmittels verstanden sein sollen) ist in Betracht zu ziehen, wie ja die Erscheinungen der Solvatation und der Dissoziation manche Beziehungen zueinander aufweisen. Folgendes Schema (in dem z. B. K^* ein farbiges Kation, A ein farbloses Anion darstellt):



kann die wesentlichen Reaktionen veranschaulichen: Die Reaktionen I und II sind optisch wirksam, während die Dissoziation III optisch wirkungslos bleibt. Natürlich kann hier noch eine weitere Komplikation durch Komplexbildung eintreten nach dem Schema



die dann, wie beim Kupferchlorid, gleichfalls die Farbe beeinflußt.

Von Bedeutung für die Lage der Gleichgewichte ist das Verhältnis der Affinitätskräfte $\text{K}^* \rightleftharpoons \text{A}$ zu $\text{K}^* \rightleftharpoons \text{OH}_2$ oder zu $\text{K}^* \rightleftharpoons \text{Solvans}$, und die besonders von H. Ley¹⁴⁾ entwickelte Vorstellung der spezifischen Atomaffinität (die z. B. bei Quecksilberverbindungen in der Reihe $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{O}$, $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{N}$, $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{C}$ zunimmt) dürfte hier eine wichtige Rolle spielen.

Als Beispiel für die oben schematisch dargestellten Gleichgewichte mögen noch Untersuchungen angeführt werden, die Vortragender¹⁵⁾ gemeinsam mit F. Hein über Wismutsalze ausgeführt hat.

Normale Wismutsalze, z. B. $\text{Bi}[\text{ClO}_4]_3$, haben nur eine mäßige Endabsorption, dagegen übt $\text{BiCl}_3 (+ \text{HCl})$ eine äußerst starke selektive Absorption aus. Es ließ sich optisch die große Beständigkeit von Komplexen wie $[\text{BiCl}_6]'''$, $[\text{Bi}(\text{OH}_2)_5]'''$ usw. feststellen und zeigen, daß es auch in sehr verdünnten Lösungen zu keiner nennenswerten Bildung von Bi^{+++} Ionen kommt.

Während hierach eine Reihe von optisch nachweisbaren Reaktionen stattfinden muß, um den Übergang einer Bindung in der 1. Sphäre in die ionogene Bindung zu bewirken, sind auch Fälle bekannt, in denen schon im festen Salz eine ionogene Bindung besteht

¹⁴⁾ Z. physik. Chem. 42, 690.

¹⁵⁾ Z. anorg. Chem. 100, 249.

(präformierte Ionen), z. B. bei KNO_3 . Es wird noch eine wichtige Aufgabe der Absorptionsspektroskopie sein, diese Verhältnisse klar zu stellen und die Konstitutionsforschung nach dieser Richtung zu unterstützen.

Die elektrischen Methoden gestatten offenbar nur den Nachweis der freien Ionen. Die Spektren registrieren dagegen die chemischen Vorgänge, die der Dissoziation vorausgehen, und so vermögen sich beide Methoden wirksam zu ergänzen. Eine systematische optische Analyse wird daher stets bei dem homogenen Stoff (z. B. einem festen Salz oder einer homogenen, flüssigen, ja, wenn möglich, dampfförmigen Säure) zu beginnen und dann stufenweise von der konzentrierten Lösung bis zu hohen Verdünnungen überzugehen.

Auffindung einer Gleichgewichtsbeziehung zwischen zwei konstitutiv verschiedenen Formen führt, deren Beziehungen zu den Salzen und Estern folgendermaßen veranschaulicht werden können:

Selektive Absorption: Endabsorption:

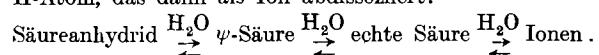
S-Form der NO_3 -Gruppe	E-Form der NO_3 -Gruppe
Salze: $[\text{NO}_3]\text{Me}$	Ester: O_2NOR
$[\text{NO}_3]\text{H} \leftarrow$ verd. $\{ \text{HNO}_3 \}$ konz. $\rightarrow \text{O}_2\text{NOH}$	
H ionogen gebunden	Hydroxylverbindung
Echte Säure	ψ -Säure

Zwei Konstitutionsformen der NO_3 -Gruppe sind zu unterscheiden: eine selektiv absorbierende S-Form und eine endabsorbierende

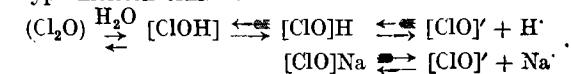
E-Form. Die S-Form der Salpetersäure, die konstitutiv identisch mit den Alkalinitraten ist, bildet die echte Säure mit ionogen gebundenem Wasserstoff und ist nach A. Hantzsch auf Grund der Werner'schen Theorie als Koordinationsformel zu schreiben: $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{NO} \text{H}$, während

bei der E-Form in der konzentrierten Säure die alte Hydroxylformel O_2NOH zu Recht besteht, da die Konstitution die gleiche ist wie in den Estern, denen jedenfalls die Formel O_2NOR zukommt.

Die Untersuchungen des Vortragenden¹⁸⁾ über die Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms zeigten ebenso wie die Arbeiten von A. Hantzsch¹⁹⁾ über die Carboxylgruppe (zumal in der Trichloressigsäure), daß hier prinzipiell zwischen zwei Konstitutionsformen der Säuren zu unterscheiden ist: der ψ -Säure (die sich unter Umständen noch teilweise anhydrisieren kann) und der echten Säure mit ionogen gebundenem H-Atom, das dann als Ion abdissoziert:



Die Lage dieses Gleichgewichts ist sehr verschieden und z. B. bei der unterchlorigen Säure auch in sehr verdünnter Lösung fast ganz zugunsten der Hydroxylform $\text{Cl}-\text{OH}$ verschoben, während in konzentrierten Lösungen nach den Untersuchungen von St. Goldschmidt²⁰⁾ auch das Anhydrid Cl_2O nachweisbar ist. Die Hydroxylform der unterchlorigen Säure wird bewiesen durch die Ähnlichkeit ihres Spektrums mit dem der Unterchlorigsäureester, im Gegensatz zu dem völlig verschiedenen Salzspektrum. Hierdurch ist auch die sehr geringe Dissoziationsstendenz der Säure und ihr anomales chemisches Verhalten im Vergleich zu den stark dissoziierenden Hypochloriten erklärt:



Um zu zeigen, daß die optische Methode auch zur Lösung chemisch technischer Probleme geeignet ist, sei kurz auf die Untersuchungen des Vortragenden²¹⁾ über Salpeter-Schwefelsäuregemische hingewiesen. Hier ließ sich die Abhängigkeit der Konstitution der NO_3 -Gruppe von der Konzentration der Schwefelsäure und des Wassers in den Nitriergemischen optisch sehr genau verfolgen, und es ergab sich eine gute Übereinstimmung des spektroskopisch ermittelten Optimums der Konzentrationsverhältnisse mit den von Lunge empirisch gefundenen Zahlen.

Auch zur Aufklärung verwinkelten Gleichgewichtssystems kann die quantitative Absorptionsspektroskopie erfolgreich verwendet werden, wie an den Untersuchungen des Vortragenden²²⁾ über die schweflige

Säure und deren Derivate erläutert werden mag. Hier lagen die Verhältnisse insofern günstig, als die einzelnen Molekülgattungen recht unterschiedliche Spektren besitzen. Nachdem die Absorptions-eigenschaften von SO_2 (Gas), $\text{O}_2\text{S} \dots \text{OH}_2$, H_2SO_3 , HSO_3' und OO_3'' ermittelt worden waren, ließ sich die Lage des Gleichgewichts in wässriger Lösung bestimmen mit dem Ergebnis, daß ein recht hoher Betrag von konstitutiv unverändertem SO_2 festzustellen war. Auch die tautomeren Formen der schwef-

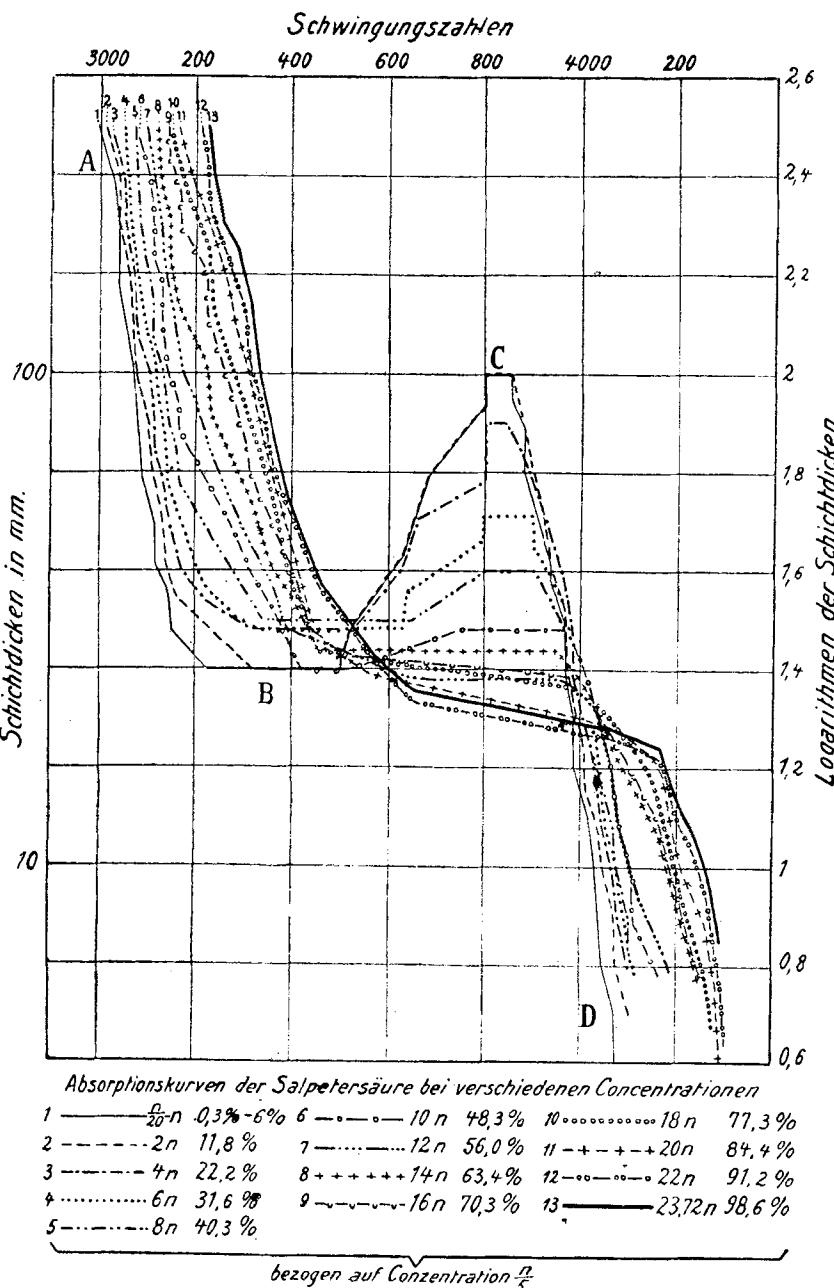
¹⁸⁾ Z. physik. Chem. **93**, 312.

¹⁹⁾ Ber. **50**, 1422.

²⁰⁾ Ber. **52**, 753.

²¹⁾ Z. anorg. Chem. **98**, 77.

²²⁾ Z. anorg. Chem. **104**, 212.



Tafel 5.

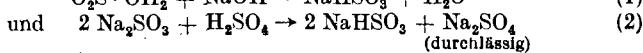
haben. Werden die hierbei nachgewiesenen optischen Veränderungen quantitativ verfolgt und sinngemäß mit den elektrischen Messungen verglichen, so kann man die Vorgänge in der I. und II. Sphäre differenzieren und ein wesentlich umfassenderes Bild von dem Verhalten des untersuchten Stoffes gewinnen als dies bisher möglich war.

Als Beispiel für die Anwendung der Absorptionsspektroskopie (Fall 2 b, vgl. oben) für die Erforschung der Konstitution der Säuren, ihrer Salze und Ester¹⁸⁾ seien die Arbeiten des Vortragenden über die Salpetersäure¹⁷⁾ (Tafel 5) erwähnt, die zur

¹⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **21**, 181.

¹⁷⁾ Z. anorg. Chem. **97**, 285; **98**, 70.

ligen Säure konnten optisch aufgefunden werden, und zwar führten die Reaktionen:



zu zwei völlig verschiedenen Spektren.

Das Spektrum (2) geht aber allmählich in das Spektrum (1) über, wobei sich ein eigenartiges Zeitphänomen beobachten lässt, das wahrscheinlich mit dem Übergang der symmetrischen in die asymmetrische Form zusammenhängt.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die quantitative Absorptionspektroskopie in mannigfacher Weise bei der Bearbeitung von Konstitutionsfragen und bei der Ermittlung von Gleichgewichtsbeziehungen Verwendung finden kann.

Für die Konstitutionsforschung ist heute schon der Erfolg zu verzeichnen, daß das optische Verhalten anorganischer Verbindungen in voller Übereinstimmung mit der Koordinationslehre A. Werners steht und es ist das Verdienst von A. Hantzsch, auf diese Zusammenhänge zuerst hingewiesen zu haben. Ferner war es auf Grund optischer Messungen möglich, unsere theoretischen Vorstellungen von den Säuren umzugestalten oder zu erweitern und ihr scheinbar so widersprüchsvolles und regelloses Verhalten einem einheitlichen, chemisch-constitutiven Prinzip unterzuordnen. Schließlich ist auch die elektrolytische Dissoziation zu nennen; es scheint jetzt, als ob dieses Phänomen oft nur das letzte Glied einer Reihe von chemischen Reaktionen sei, die im Rahmen der Koordinationslehre zu formulieren sind, und zu dieser Aufklärung die Spektroskopie wertvolle Dienste leisten kann.

Trotz dieser Erfolge darf nicht verkannt werden, daß noch zahlreiche, grundlegende Fragen der Lösung hängen.

Die bisher gewonnene Erkenntnis, daß jedem Stoff ein typisches Absorptionspektrum zukommt und alle optischen Veränderungen auf chemische Vorgänge hinweisen, gestattet zwar eine mannigfaltige praktische Anwendung der Absorptionspektroskopie, aber die wichtigste Aufgabe bleibt doch die Ableitung des Spektrums jeder Verbindung aus ihrer Konstitution, und umgekehrt.

Um diesem Ziel näher zu kommen, wird es erforderlich sein, den Bau der Absorptionspektren ebenso zu studieren, wie dies bei den Emissionsspektren mit wachsendem Erfolge geschieht. Vermutlich wird es schließlich gelingen, die GesamtabSORPTION in Teilabsorptionen zu zerlegen und für jede dieser Komponenten einen bestimmten zugehörigen Schwingungsmechanismus im untersuchten Molekül ausfindig zu machen.

Zweifellos stehen einer solchen Analyse der Spektren außerordentliche Schwierigkeiten entgegen, weil selbst einfach gebaute Stoffe sehr komplizierte Spektren haben. So zeigt SO_2 -Gas bei niederen Drucken ein Bandensystem, aber schon bei Atmosphärendruck fließen die schmalen Bänder zusammen, und in SO_2 -Lösungen ist nur noch ein breites Absorptionsgebiet wahrzunehmen, das ungefähr dieselbe Lage hat wie das Bandensystem des Gases.

Dieses Beispiel beweist, daß eine Analyse der Absorptionskurven wenig aussichtsreich ist, solange man sich mit der Untersuchung gelöster Stoffe begnügt. Offenbar erleidet der lichtabsorbierende Schwingungsmechanismus eine Dämpfung, wenn die Moleküle eine Annäherung erfahren oder gar in Affinitätsaustausch mit den Molekülen des Lösungsmittels treten.

Man wird also das wahre Spektrum eines Stoffes nur dann erwarten können, wenn dieser in Gasform untersucht wird, ja die Gaspektren ermöglichen eigentlich erst ein Verständnis der Lösungsspektren, weil ihre Unterschiede ein Maß für die chemischen Änderungen geben, die der Stoff durch den Lösungsvorgang erfahren hat. Deshalb sind von solchen vergleichenden Untersuchungen auch wichtige Aufschlüsse über den Zustand der gelösten Stoffe zu gewinnen; insbesondere dürfte das Problem der Solvatation auf diesem Wege erfolgreicher bearbeitet werden können, als dies bisher möglich war.

[A. 184.]

Über Kühler.

Von FRITZ FRIEDRICHs.

(Mittellung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach.)

(Eingeg. 8/10. 1919.)

Der Vorgang der Kondensation im Kühler spielt sich wie folgt ab: Der Dampf gibt beim Auftreffen auf die Kühlfäche seine latente Wärme ab und geht in Flüssigkeit von der Temperatur des Dampfes

über, welche in dünner Schicht die Kühlfächen überzieht. Jede weitere Kondensation erfolgt also auf dieser Schicht, und der Wärmeaustausch erfolgt durch sie. Die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches ist daher in erster Linie abhängig von der Leitfähigkeit des Kondensates. Durch die bedeutende Volumverminderung bei der Kondensation wird automatisch frischer Dampf von den Kühlfächen angesaugt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Kondensation von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen. Hier bildet sich an der Kühlfäche noch eine zweite Schicht aus fast dampffreiem Gase. Diese Gasschicht beeinträchtigt wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit weiteren Wärmeaustausch ganz bedeutend, so daß die Dämpfe für weitere Kondensation fast ausschließlich auf Diffusion angewiesen sind, wenn ein Abfließen des spezifisch schweren kalten Gases nicht eintreten kann. Dies ist beim Erhitzen unter Rückfluß der Fall, wenn die Dämpfe von unten nach oben den Kühler passieren. Hier muß ein Ausweichen des gekühlten Gases nach Möglichkeit vermieden werden, so daß das frisch eintretende Gas-Dampfgemisch das abgekühlte Gas unter geringst möglicher Vermischung vor sich her aus den Kühler heraustriebt. Das ist nur zu erreichen, wenn der Kondensationsraum möglichst eng gehalten wird. Durch entsprechende Länge des Kondensationsraumes muß dann der Ausfall an Kühloberfläche ausgeglichen werden.

Da der weitaus größte Teil des Dampfes schon in der ersten Hälfte des Kühlers niedergeschlagen wird, bleibt die zweite Hälfte auch bei Kondensation reiner Dämpfe mit Luft gefüllt. Dieser Umstand wirkt bei Destillationen nicht weiter störend. Beim Erhitzen unter Rückfluß jedoch sinkt diese Luftmenge, wenn der Kondensationsraum zu weit ist, herab und bildet mit dem aufsteigenden Dampf Wirbel und puffernd wirkende Gassäcke, welche einen beträchtlichen Teil der Kühloberfläche absperren. Die Wirkung wird daher, wie bei Kondensation von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen, ganz wesentlich herabgemindert.

Besprechung der einzelnen Konstruktionen.

Je nach Lage des Kühlkörpers zum Kondensationsraum lassen sich die Kühler in solche mit Innen- und Außenkühlung und in solche mit beiden Kühlgarten einteilen. Während bei der ersten Gruppe der Kondensationsraum allseitig von Kühlwasser umspült ist, umhüllt bei den Innenkühlern der Kondensationsraum den Kühlkörper, so daß der Kondensationsraum außen von Luft umgeben ist. Die Kühler mit Innen- und Außenkühlung bilden eine Kombination der beiden ersten Gruppen.

Der älteste Typ der ersten Gruppe ist der Liebigsche Kühler. Dank seiner Einfachheit ist er der gebräuchlichste geblieben, nachteilig ist seine geringe Wirksamkeit, weshalb er bei Kondensation schwer kondensierbarer Substanzen in ganz unformlicher Länge verwendet werden muß. Durch schlängelndes Zusammenbiegen des Kondensationsrohres wurde dieser Kühler ganz wesentlich kürzer und handlicher. Da jedoch bei Verwendung des Schlangenkühlers als Rückflußkühler das Kühlerrohr dem rücklaufenden Kondensat keinen glatten Ablauf gestattet, bilden sich leicht Flüssigkeitsverschlüsse, die bei unregelmäßigem Sieden aus dem Kühler geschleudert werden und Brände verursachen können. Das Kondensationsrohr ist, ohne den Apparat ganz wesentlich zu verbreitern und zu vergrößern, nicht weiter als üblich zu gestalten. Für Rückflußkühler ist der Schlangenkühler aus diesem Grunde nicht geeignet. Der Kühler von Zambelli¹⁾ unterscheidet sich vom Schlangenkühler nur dadurch, daß Zu- und Ablauf sich in gleicher Höhe am Kühler befinden. Zur Vergrößerung der Oberfläche wurde von Allihn²⁾ das Kühlerrohr an verschiedenen Stellen kugelförmig erweitert, von Vigureux³⁾ mit Einstichen versehen. In der neuesten Form vergrößert Vigureux die Oberfläche des Kühlers durch Einschmelzen einer großen Anzahl von Röhrchen senkrecht zur Kühlerachse in das Kühlerrohr. Die Schwierigkeiten der Herstellung sind jedoch so groß, daß sie der geringen Oberflächenvergrößerung in keiner Weise entsprechen. An Stelle der Kugeln wählt Landsiedl⁴⁾ eine mehr birnenförmige Gestalt der Aufbauchungen. Friese⁵⁾ sucht durch sehr komplizierte Gestaltung des Kühlerrohres einen glatten Rücklauf des Kondensates zu erreichen, doch erscheint eine derartige Vergrößerung des Kühlers nicht gerechtfertigt. An Stelle der vollständigen

¹⁾ Zambelli, Arendt, Technik der Experimentalchem. 1900, 273.

²⁾ Allihn, Anal. Chem. 25, 36 [1885].

³⁾ Vigureux, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, 94, Nr. 948; Ann. Fals. 11, 385 [1918]; C. 90, 518 (4) [1919].

⁴⁾ Landsiedl, Chem.-Ztg. 26, 325 [1902].

⁵⁾ Friese, Pharm. Ztg. 54, 670 [1913].