

Die Borhydride sind äußerst reaktionslustig. Teilweise schon in der Kälte verändern sie sich, wobei in vielfach sehr komplizierten Reaktionen eine Fülle von Verbindungen auftritt. Wasser hydrolysiert die niedrigermolekularen schnell zu Borsäure und Wasserstoff. Mit Alkalien entstehen eigentümliche „Hypoborate“, Salze von Borsäuren, welche offenbar noch unmittelbar an Bor gebundenen Wasserstoff enthalten. Zu weiteren merkwürdigen Reaktionen führt die Einwirkung von Halogenen, von Ammoniak, von Acetylen, von Natriumamalgam.

Vier Dinge sind für die Chemie des Bors, die sich hier erschließt, besonders charakteristisch:

1. Die Seltsamkeit der Formeln, die der Erklärung durch einfache und konstante Valenzzahlen spotten.

2. Das Überwiegen der Sauerstoff-Affinität, wie es z. B. in der leichten Zersetzung der Hydride durch Wasser zum Ausdruck kommt.

3. Die Neigung zur Kondensation der Moleküle: Existenz zahlreicher hochmolekularer Hydride; Fehlen flüchtiger Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen.

4. Die Unbeständigkeit der Verbindungen, welche im Molekül nebeneinander positive und negative Liganden enthalten. So zerfällt z. B. B_2H_3Cl von selbst in Hydrid und Chlorid.

Schon diese ersten Schritte auf dem Gebiete der Borchemie zeigten, daß hier eine Mannigfaltigkeit der Reaktionen und Verbindungsformen herrscht, welche durchaus an die Kohlenstoffchemie erinnert. Leider ist dieses Gebiet schwer zugänglich. Die Borhydride, über die der Weg führt, sind äußerst schwierig und nur in sehr geringen Ausbeuten zu erhalten. Es muß fraglich erscheinen, ob sich der große Aufwand an Mühe, Zeit und Geld lohnen würde, ohne den der weitere Ausbau der Borchemie nicht möglich wäre. Die Kenntnis der einfachsten Verbindungsformen, insonderheit der einfachsten Hydride des Bors aber dürfte berufen sein, in der Entwicklung unserer Anschauungen über chemische Bindung, Affinität und Valenz eine wichtige Rolle zu spielen. Diese so eigentümlich zusammengesetzten Stoffe, deren Molekulargewichte einwandfrei festgestellt sind, beweisen deutlicher als irgendein anderer Bereich der Chemie die Unzulänglichkeit unserer bisherigen, der Kohlenstoffchemie entlehnten Vorstellungen. Die Ebenmäßigkeit der Bindungsverhältnisse in der organischen Chemie — die Sauerstoff-Affinität, die Wasserstoff-Affinität und die sogenannte Koordinationszahl übereinstimmend vier! — hat die Chemiker zu lange auch bei den übrigen Elementen an eine Einfachheit glauben lassen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Noch fehlt es an einer einleuchtenden theoretischen Deutung des anorganischen Verbindungsreichtums. Denn selbst die für die systematische Ordnung und Verknüpfung so fruchtbare Wernersche Koordinationslehre sagt uns in ihrer bisherigen Form über das Wesen der Atombindungen recht wenig. Wer nicht zu sehr in Einzelheiten verstrickt ist, weil er sich selbst auf diesem schwierigen Gebiete theoretischer Erkenntnis plagt, sondern dem Kampf der Meinungen aus größerer Entfernung zusieht, empfindet die heute vertretenen Anschauungen, die Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalezen, zwischen Koordinations- und Valenzbindungen, zwischen polaren und nichtpolaren Verbindungen, als äußerst unbefriedigend. In diesem Gefühl des Unbehagens bemühen sich ja gerade jetzt viele Forscher, Chemiker und Physiker, um die Vervollkommnung unserer Vorstellungen über die Atombindung in den Molekülen, wobei es auch nicht an Hypothesen über die Konstitution der Borhydride fehlt⁷⁾. Hoffentlich läßt sich eine Betrachtungsweise finden, welche die Fülle der anorganisch-chemischen Tatsachen dem Verständnis ebenso näher bringt, wie es bei der organischen Chemie — auch erst nach heißen und oft vergeblichen Bemühungen! — gelungen ist.

Und nun wollen wir noch einmal einen Blick auf den Kohlenstoff und seine drei Nachbarelemente werfen. Wir erkennen jetzt deutlich, daß sich an dieser Stelle des periodischen Systems die chemischen Eigenschaften von Element zu Element ganz regelmäßig ändern. Die Kohlenstoffchemie hält die Mitte zwischen der Chemie des Bors, des Stickstoffs und des Siliciums. Der Kohlenstoff vereinigt die chemischen Talente seiner Nachbarn, und umgekehrt finden sich bei diesen die wesentlichen chemischen Fähigkeiten des Kohlenstoffs getrennt wieder:

Vierwertigkeit und formal gleiche Zusammensetzung der Verbindungen beim Silicium;

Reichtum an Verbindungen und Reaktionen, Neigung zur Bildung langer „Atomketten“ beim Bor;

Neigung zur Bildung niedrigmolekularer flüchtiger Verbindungen beim Stickstoff;

Neigung zur Bildung hochmolekularer nichtflüchtiger Verbindungen beim Silicium und Bor;

Fähigkeit zur Bildung von Molekülen, welche gleichzeitig positive und negative Liganden, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten, beim Stickstoff und Silicium.

Die letztgenannte Eigenschaft ist aber bei den Nachbarn des Kohlenstoffs nur in geringem Maße, beim Kohlenstoff dagegen ganz außerordentlich entwickelt. Und damit stehen wir auf dem für die hervorragende Stellung der Kohlenstoffchemie entscheidenden Punkte:

Die bei den Nachbarn einseitig ausgebildeten chemischen Fähigkeiten sind beim Kohlenstoff zu höchster Symmetrie und Harmonie gegeneinander ausgeglichen. Darum ist der Kohlenstoff in der Natur in unübersehbarer Mannigfaltigkeit Verbindungen zu bilden, welche Sauerstoff und Wasserstoff nebeneinander enthalten, wie die großen Klassen der Fette und Kohlehydrate, denen sich noch die Gruppe der stickstoffhaltigen Eiweißsubstanzen anschließt. Darum sind die Kohlenstoffverbindungen in der Natur so leicht chemischen Veränderungen, dem steten Spiele von Reduktion und Oxydation, zugänglich. Darum schließlich werden sie durch Luft und Wasser, die Allerwelts-Reagenzien, nicht in einer Richtung verändert. Im Gegensatz zu ihnen strebt, wie schon bemerkt wurde, der negativere Stickstoff, wenn er chemisch gebunden ist, in der Natur der Hydrid-Form, dem Ammoniak, zu; die positiveren Elemente Bor und Silicium aber unterliegen unter denselben Verhältnissen vollständiger Oxydation und infolgedessen, wegen der Kondensationsneigung ihrer Oxyde, der Mineralisierung. Die vielseitigen und feinen chemischen Talente, mit welchen auch Bor, Stickstoff und Silicium begabt sind, können sich in der Natur nicht entfalten. Sie zu wecken, bleibt der Kunst des Chemikers vorbehalten.

Übrigens entspricht es durchaus unseren heutigen theoretischen Vorstellungen über den Atombau, wenn der Kohlenstoff das chemisch beweglichste aller Elemente ist und wenn gerade er zur Grundlage des organischen Lebens wurde.

Man nimmt ja an, daß die Atome aus einem positiv geladenen Kern bestehen, den negativ geladene Elektronen umgeben, und daß der chemische Charakter der Atome im wesentlichen durch Zahl und Beweglichkeit der äußersten Elektronen bestimmt wird. Die Elektronenhülle der Edelgas-Atome zeichnet sich durch größte Stabilität aus, wodurch sich die chemische Indifferenz dieser Elemente erklärt. Die Atome der übrigen Elemente sollen das Bestreben haben, ihre Elektronenhüllen denjenigen der Edelgase anzupassen, indem sie Außenelektronen abzugeben (positive Elemente) oder Elektronen anderer Atome in ihren eigenen Elektronenverband aufzunehmen suchen (negative Elemente).

Nun steht der Kohlenstoff, mit vier Außenelektronen, mitten

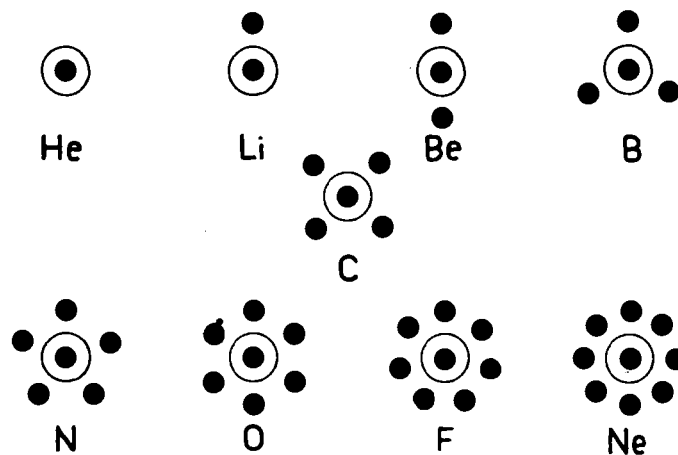


Fig. 2.

zwischen den beiden Edelgasen Helium und Neon (vgl. die Abbildung). Sein Atom muß also, Buridans Esel ähnlich, schwanken, ob es seine Elektronenhülle dem Helium oder dem Neon anpassen, ob es Elektronen abgeben oder aufnehmen soll; d. h. positiver und negativer Charakter halten sich in ihm die Wage.

Andererseits ist das Kohlenstoffatom unter den Elementen, die durch ähnliche Elektronen-Verhältnisse ausgezeichnet sind, dasjenige mit der niedrigsten positiven Ladung des Atomkerns. Infolgedessen sind bei ihm in besonderem Maße Beweglichkeit der Elektronen und reibungsloses Spiel der chemischen Kräfte zu erwarten. So weist auch die Theorie dem Kohlenstoff eine bevorzugte Stellung unter den übrigen Elementen zu. [A. 136.]

Über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei der trockenen Destillation.

Von F. FOERSTER.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden. (Eingeg. 26.5. 1922.)

Die kürzlich¹⁾ von mir und W. Geisler mitgeteilte Untersuchung über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei der trockenen Destillation führte zu dem Ergebnis, daß aus den Steinkohlen hierbei der Hauptsache nach der Pyritschwefel als solcher verschwindet, und zwar im wesentlichen als Schwefelwasserstoff in die Destillationsgase übertritt, und daß dessen Entstehung vor allem auf den Einfluß des aus der Kohle entweichenden Wasserdampfes zurückzuführen ist. An-

⁷⁾ Vgl. z. B. W. Hüchel, Z. f. Elektrochem. 27, 308 [1921]; W. Dilthey, Z. f. angew. Chem. 34, 596 [1921]; A. Benrath, Z. f. angew. Chem. 35, 33 [1921]; auch W. Biltz, Z. f. physik. Chem. 100, 52 [1922].

¹⁾ Diese Zeitschr. 35, 193 [1922].

dererseits hatte Powell gefunden, daß auch ein Teil des Pyritschwefels im Koks verbleibt, und zwar dadurch, daß er oberhalb 500° in organisch gebundenen Schwefel übergeht. Wir vermuteten, daß auch letzteres unter Vermittlung des zunächst entbundenen Schwefelwasserstoffes geschähe.

Für die weitere Klärung der Angelegenheit ergab sich daraus die Fragestellung: kann schwefelfreier oder sehr schwefelarmer amorpher Kohlenstoff beim Erhitzen mit Pyrit wirklich Schwefel in der festen Bindung aufnehmen, wie sie im Steinkohlenkoks bekannt ist, und wie wird sich dieser Vorgang, wenn er tatsächlich nachweisbar ist, bei verschiedenen Temperaturen gestalten, wenn gleichzeitig Wasserdampf auf ein Gemenge von Pyrit und Kohlenstoff einwirkt. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Februar dieses Jahres von Herrn Grünert in Angriff genommen worden.

Während des Druckes der oben erwähnten Arbeit ist nun, worauf ich von befreundeter Seite aufmerksam gemacht wurde in dem am 15. 3. d. J. ausgegebenen Hefte des Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas eine Arbeit von J. P. Wibaut²⁾ erschienen, in welcher der erste Teil der Fragen insofern bejahend beantwortet wird, als einwandfrei festgestellt wird, daß elementarer Schwefel sich von 550° ab, reichlicher noch bei 750° bis 900° mit reinem amorphem Kohlenstoff zu einer auch im Vakuum bei etwa 1000° noch beständigen Kohlenstoffschwefelverbindung vereinigt. Ging der Verfasser dabei von hochreiner, stark geglähter Zuckerkohle aus, so nahm diese einen Gehalt von 1,95% S an; mit Holzkohle konnte sogar ein Schwefelgehalt von über 4,8% erzielt werden, der bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 950—1000 auf 3,7% herabging. Im Wasserstoffstrom und bei 800° kann dieser Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben werden. Interessant ist, daß schon Berzelius dieses für die Kokerei außerordentlich wichtige Verhalten von Kohle und Schwefel gekannt hat; er gibt an, daß der bei der Darstellung von Schwefelkohlenstoff verbleibende Kohlenrückstand eine feste Kohlenstoffschwefelverbindung enthält, aus der beim Erhitzen der Schwefel nicht entfernt werden kann.

Da Pyrit oberhalb 500° Schwefeldampf abgibt, besteht kein Zweifel, daß dieser zum Teil von der Kohle gebunden werden kann, daß also der von Powell aus seinen Versuchen gezogene Schluß, daß anorganisch gebundener Schwefel der Steinkohle bei ihrer Verkokung in organisch gebundenen übergehen kann, den Tatsachen völlig entspricht. Es bleibt also nur noch zu untersuchen, wie dieser Vorgang mit dem der Einwirkung des Wasserdampfes auf Pyrit bei der trockenen Destillation der Steinkohle zusammenwirkt. [A. 119.]

Berichtigung.

Zum Bericht über die Hauptversammlung (Heft 48, S. 299) ist richtig zu stellen, daß der Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie: „Zur analyt. Chemie von Aluminium, Zink, Magnesium“ nicht von Prof. Dr. W. Fresenius, Wiesbaden, sondern von Dr. F. Hahn, Frankfurt a. M., gehalten worden ist.

Aus Vereinen und Versammlungen.

Heidelberger Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 19. Mai 1922.

Vorsitzender F. Raschig.

Theodor Lewtins und Wolfgang Ritter: „Über Harnstoffbildung aus Carbonsäureaziden“. (Vorgetragen von Herrn Ritter.)

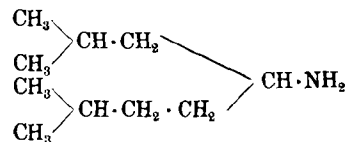
Isobutylamylessigsäure C_4H_9 $\text{CH}\cdot\text{COOH}$ wurde nach der Malonestersynthese durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der zunächst erhaltenen Isobutylamylmalonsäure C_5H_{11} $\text{C}(\text{COOH})_2$ erhalten.

Das unbekannte Isobutylamylessigsäurehydrazid entsteht aus dem Ester nur durch Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin unter Druck. Es wurde durch Aldehyd und Ketonkondensationsprodukte, ferner durch die Acetyl- und Benzoylverbindung charakterisiert. Das Pikrat kristallisiert besonders gut. Aus der Lösung des Chlor-

hydrats fällt beim Diazotieren das Azid C_4H_9 $\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$

ölzig in berechneter Menge aus. In ätherischer Lösung tritt schon in der Kälte N_2 -Entwicklung ein. Beim Fraktionieren destilliert bei 210—220° Isodekylisocyanat $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}:\text{C}:\text{O}$ als wasserhelles Öl über. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus Monoisodekylharnstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit Anilin Isodekylphenylharnstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit Alkohol Isodekylurethan $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Mit Wasser entsteht leicht Diisodekylharnstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{21}$. Aus letzterem wird am bequemsten durch Hydrolyse mit Salzsäure das zugehörige Isodekylamin $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\cdot\text{NH}_2$ (Spt. 186—190°) gewonnen. Dasselbe erwies sich als identisch mit einer von Konowalow¹⁾ aus einem Gemisch durch

fraktionierte Destillation erhaltenen Base (Spt. 190—192°), welches nunmehr zweifellos die Formel



besitzt. Das Hydrochlorid wie das Chloroplatinat zeigten die von Konowalow betonten Eigenschaften.

Der Diisodekylharnstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ $\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{CH}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ zeigte den hohen Schmelzp. von 230°. Dieselbe Eigentümlichkeit zeigen aber auch der analog konstituierte Harnstoff, welchen Th. Curtius²⁾ mit Nadenheim und Hambsch untersucht hat, der

Diisooheptylharnstoff C_7H_{15} $\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{CH}$ C_7H_{15} Schmp. 223°; sogar der Diisopropylharnstoff mit seinen kleinen Radikalen CH_3 $\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{CH}$ CH_3 schmilzt bei 192°. Die von Th. Cur-

tius²⁾ mit Sieber und Hambsch dargestellten Körper, der Diisoamylharnstoff $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ und der Diisohexylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$ schmelzen dagegen schon bei den niedrigen Temperaturen von 46° und 44°. Es scheint sich daraus die Regel zu ergeben, daß diejenigen Harnstoffe, welche primären Carbonsäureaziden $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CON}_3$ entstammen, auffallend niedrig, die aus sekundären Carbonsäureaziden $\text{R}\cdot\text{CH}\cdot\text{CON}_3$ auffallend hoch schmelzen. Alle, auch die hochschmelzenden, siedeten unersetzt. Die letzteren werden durch Reiben oft stark elektrisch und vermögen aus indifferenten Lösungen zahlreiche Moleküle an sich zu lagern. Beim Eindampfen wird dann die gesamte gelöste Menge plötzlich ausgeschieden.

Ernst Müller: „Über Vanadinsalze aus Bauxiten“.

Neue Bücher.

Das Opium. Seine Kultur und Verwertung im Handel. Von Dr. phil. Axel Jermstad. Verlag A. Hartleben, Wien und Leipzig. 1921. Preis geh. M 72

Es bedarf reichlicher Fachkenntnisse, gepaart mit vielseitigen Sprachkenntnissen, um ein solches Buch zusammen zu tragen. Man findet darin die Kultur und den Handel mit Opium in eingehender Form beschrieben, findet eine ganze Monographie über dasselbe in pharmakognostischer, geographischer, landwirtschaftlicher, handelspolitischer und zum Teil historischer Beziehung; man freut sich beim Lesen, einmal eine so tief schürfende Arbeit über die riesenhafte Literatur des Opiums ohne Sprachstudien genießen zu können.

Der Inhalt des Buches zerfällt in vier Teile: Wir werden zuerst mit der Geschichte des Opiums bekannt gemacht, erfahren dann allgemeines über den Mohn, seine Kultur und Verarbeitung. Dann werden die Kultur und die Handelssorten des Opiums in Kleinasien, Mazedonien, Persien, Indien, Ägypten, China behandelt, und es wird von der Rentabilität, der Besteuerung und den Verfälschungen gesprochen. Im vierten Teile schließlich erfahren wir von der theoretisch-wissenschaftlichen Opiumkultur zahlreicher sich damit beschäftigender Länder.

Jedem, der sich mit der Opiumkultur eingehender befaßt, aber auch denen, die sich nur darüber orientieren wollen, kann das Buch empfohlen werden. Schade nur, daß die äußere Ausstattung mit der Güte des Inhalts nicht übereinstimmt. H: Goebel. [BB. 257.]

Personal- und Hochschulsnachrichten.

Dr. E. Zschimmer, Weimar, hat sich in der Abteilung für Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe als Privatdozent für das Fach Glas und Glastechnik habilitiert.

Dr. H. Remy, Privatdozent an der Universität Göttingen, hat einen Ruf an die Universität Hamburg als a. o. Prof. für analytische Chemie als Nachfolger von Prof. F. Paneth erhalten.

Es wurden ernannt: W. Ebert als Nachfolger von Kommerzienrat Dr. Frank zum Reichsbevollmächtigten der Außenhandelsstelle Chemie; Dr. Schering zum stellv. Reichsbevollmächtigten der Außenhandels-nebenstelle Teerfarben und der Außenhandels-nebenstelle chemisch-pharmazeutische Industrie; Geh. Rat Prof. Dr. Ph. Lenard, Vertreter der Physik an der Universität Heidelberg, von der Technischen Hochschule Dresden zum Dr.-Ing. e. h.

Gestorben sind: Dr. J. Biberfeld, nicht planmäßiger a. o. Prof. für Pharmakologie an der Technischen Hochschule Breslau, am 28. Mai im 50. Lebensjahre. — Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Hallwachs, Direktor des physikalischen Instituts, vorjähriger Rektor der Technischen Hochschule Dresden am 19. Juni im 63. Lebensjahre.

²⁾ Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 91, 153—171 [1922].

¹⁾ B. 29, 2200 [1897].

²⁾ Mitteilungen aus den maschinenschriftlich hinterlegten Dissertationen.