

Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 217—232

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

17. April 1924, Nr. 16

Die Hauptversammlung 1924

vom 11.—14. Juni in Rostock

Wohnung in Warnemünde,

Preise für Unterkunft und Verpflegung in Aussicht gestellt. Hierüber, wie über alle Einzelheiten der Tagung erfolgt nähtere Mitteilung an dieser Stelle in einigen Wochen. Erst dann bitten wir Anmeldungen zur Teilnahme mittels des dem betreffenden Heft beiliegenden Vor- druckes zu bewirken.

Im Auftrage des Vorstandes des Vereins deutscher Chemiker e. V.

Die Geschäftsführung.

Die Wertigkeit der Edelgase und ihre Stellung im periodischen System.

Von Prof. A. von ANTROPOFF, Karlsruhe.

(Eingeg. 14.3. 1924.)

Dank einer Anregung der Schriftleitung der Z. f. ang. Ch. ist in dieser Zeitschrift die Frage der zweckmäßigsten Formen des periodischen Systems der Elemente in letzter Zeit wiederholt erörtert worden¹⁾ ²⁾.

In der ursprünglichen und noch heute gebräuchlichen verkürzten Form von L. Meyer und Mendelejew mit je zwei Untergruppen in jeder Gruppe, hat die Unterbringung der seltenen Erden und der Edelgase die meisten Schwierigkeiten bereitet. Aus diesem Grunde, und weil in der verkürzten Form die der Gruppennummer entsprechende maximale Wertigkeit der Elemente besonders in den Vordergrund tritt, will ich mich hier nur mit dieser Form des periodischen Systems befassen. Ich fasse dabei das periodische System als ein empirisch gefundenes Gesetz auf, das dem Chemiker unschätzbare Dienste geleistet hat und immer leisten wird.

Bezüglich der seltenen Erden ist die Unsicherheit behoben, nachdem sie die Verzögerung der Entdeckung des Hafniums um einige Jahrzehnte verschuldet hat. Eine Durchsicht der gebräuchlichen Lehrbücher der Chemie und der Originalliteratur zeigt aber, daß in bezug auf die Einordnung der Edelgase noch heute sehr verschiedene Ansichten herrschen und eine Unsicherheit besteht, durch die die ganze achte Gruppe in Mitleidenschaft gezogen wird: Man findet die Edelgase in einer Gruppe mit den Platinmetallen geschrieben, mit diesen die linke oder die rechte Flanke des Systems bildend, oder man trennt sie von den Platinmetallen, und bildet aus ihnen als den 0-wertigen Elementen, eine eigene 0-Gruppe, die man meist links vor die Alkalien setzt. Schließlich findet man neuerdings häufig einen Kompromiß, indem man die Edelgase zwar in eine Gruppe mit den Platinmetallen setzt, aber getrennt die Platinmetalle als Gruppe VIII und die Edelgase als Gruppe 0 bezeichnet. Im folgenden hoffe ich zeigen zu können, wie diese didaktisch und heuristisch schädliche Unsicherheit zu beseitigen ist.

Mit größter Energie ist Abegg³⁾ dafür eingetreten, daß die Edelgase keine besondere Gruppe bilden, sondern mit den Platinmetallen in eine Gruppe gehören. Er wäre wohl durch sein Hauptargument, daß sonst gerade die Plätze der Edelgase in der Gruppe VIII frei bleiben würden, sicher durchgedrungen, wenn nicht die Gruppe VIII von ihren Elementen die Wertigkeit 8 verlangen würde, während die 0-Wertigkeit der Edelgase allgemein für erwiesen gilt. Meines Erachtens wird dieser Widerspruch dadurch erledigt, daß die Annahme der 0-Wertigkeit der Edelgase unberechtigt ist. Sie wäre nur eine von verschiedenen möglichen Hypothesen, die man zur Erklärung des Fehlens chemischer Verbindungen aufstellen könnte. Tatsächlich könnten bei beliebig hoher Wertigkeit auch andere Ursachen die chemischen Reaktionen verhindern. Wenn wir umgekehrt verfahren und aus der aus den Ordnungszahlen oder Atomgewichten folgenden Stellung im periodischen System auf die Wertigkeit schließen, so sehen wir, daß jeder Widerspruch fortfällt. Wir wollen also die Edelgase, entsprechend ihren Ordnungszahlen und den freien Plätzen im periodischen System, zunächst unbekümmert um ihre chemischen Eigenschaften, mit den Platinmetallen in die Gruppe VIII setzen und sehen, welche Wertigkeit und welche chemischen Eigenschaften wir von unbekannten Elementen in dieser Stellung zu erwarten hätten. Als rechte Nachbarn der Halogene (Gruppe VII, Untergruppe b) würden sie die Untergruppe b der Gruppe VIII bilden. Die Wertigkeit oder die Zahl der Valenzen für positive Elemente, wie z. B. den Wasserstoff, nimmt von der Gruppe IV an ab, ist in der Gruppe VII b gleich 1, und muß daher in der Gruppe VIII b gleich 0 sein. Das Fehlen chemischer Verbindungen entspricht dieser Forderung und danach wäre hier die Hypothese der 0-Wertigkeit begründet. Anders steht es aber mit der Wertigkeit in bezug auf die negativen Elemente, z. B. den Sauerstoff. Hier nimmt die Wertigkeit mit der Gruppennummer zu. Sie ist bei den Halogenen gleich 7 und sollte in der achten Gruppe gleich 8 sein. Trotzdem steht das Fehlen von Verbindungen auch jetzt im besten Einklang mit der Stellung in der Gruppe VIII. Denn man muß beachten, daß die Zahl der Valenzen wohl mit jeder Gruppe zunimmt, gleichzeitig aber die Intensität der Valenzkräfte mit jeder Gruppe abnimmt, so daß bei den Halogenen, trotz der Valenzzahl 7, das Fluor kein Sauerstoffatom mehr binden kann. Erst recht müßte das beim Nachbarelement der Gruppe VIII b der Fall sein, auch wenn wir ihm acht Valenzen zuschreiben. Wir sehen also, daß

¹⁾ F. Paneth, Z. f. ang. Ch. 36, 407 [1923]. Vgl. auch Ergebnisse der exakten Naturw. 1. Bd., 1922, s. 399 und 2. Bd., 1923, S. 174.

²⁾ P. Pfeiffer, Z. f. ang. Ch. 37, 41 [1924].

³⁾ R. Abegg, Z. f. anorg. Ch. 39, 333 [1904]. Ber. 38, 1386, 2330 [1905].

die Eigenschaften, die sich aus dem periodischen System für die Elemente der Gruppe VIII b ergeben, auf das beste mit den Eigenschaften der Edelgase übereinstimmen, und daß daher kein Grund vorliegt, die Edelgase aus der Gruppe VIII auszuscheiden. Ich trete daher für die von Paneth angegebene verkürzte Form des periodischen Systems ein, nur mit der Abänderung, daß die Platinmetalle und die Edelgase nicht die Überschriften VIII und 0, sondern die gemeinsame Überschrift VIII, mit den Untergruppen a und b erhalten, ebenso wie die Elemente der übrigen Gruppen. So geringfügig diese Änderung auch äußerlich zu sein scheint, ist sie doch von tiefgehender prinzipieller Bedeutung. In der vom übrigen periodischen System abweichenden Form der Überschrift der letzten Gruppe liegt doch die Behauptung, daß die im ganzen periodischen System herrschende Gesetzmäßigkeit, in der letzten Gruppe und besonders bezüglich der Edelgase versagt. Tatsächlich herrscht aber die allerbeste Übereinstimmung. Es ist aber auch von sachlicher Wichtigkeit, daß mit der gewaltsamen Unterbringung der Edelgase in eine 0 te Gruppe, diesen prinzipiell jede Fähigkeit zu chemischen Reaktionen abgesprochen wird. Die Stellung in der Gruppe VIII b läßt aber die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen mit negativen Elementen offen. In Analogie mit den Halogenen wären daher Verbindungen der schwersten Edelgase mit Sauerstoff und besonders mit Fluor durchaus möglich. Zum gleichen Ergebnis kommt auch schon Kossel⁴⁾ auf der Grundlage des Atombaues. Dafür, daß die Edelgase durchaus nicht aller Kraftäußerungen nach außen bar sind, spricht ja auch eine Reihe von bekannten Erscheinungen, wie z. B. 1. die Größe der van der Waalschen Konstanten a; 2. die zum Teil bedeutende Löslichkeit in Flüssigkeiten⁵⁾; 3. das Auftreten von Banden im Spektrum⁶⁾ und schließlich 4. das, besonders in den Kanalstrahlen zu beobachtende Verhalten bei elektrischen Entladungen⁷⁾. Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die Edelgase vorbehaltlos in die Gruppe VIII, Untergruppe b des verkürzten periodischen Systems gehören, und daß ihre maximale Wertigkeit oder Valenzzahl gleich 8 ist⁸⁾). Damit ist auch die prinzipielle Möglichkeit der Bildung von chemischen Verbindungen zuzugeben, und es wären am ehesten Reaktionen der schwersten Edelgase mit den negativsten Elementen Sauerstoff und Fluor zu erwarten. Diesbezügliche Versuche sind in Angriff genommen. [A. 47.]

Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes vermittels Säure als ein Quellungs-Alterungs- und Oberflächenproblem.

Von Prof. CARL G. SCHWALBE, Eberswalde.

Nach einem Vortrag, gehalten vor der A.-G. für Anilin-Fabrikation in Wolfen, Kreis Bitterfeld, am 16. Januar 1924.

(Eingeg. 12./2. 1924.)

Einleitung: Die Hydrolyse, d. h. der Abbau der Cellulose zu Traubenzucker ist im letzten Jahrzehnt in den der Glucose nahestehenden Stufen des Abbaus auf das genauste erforscht. Dagegen sind unsere Kenntnisse über die Abbaustufen, welche der Cellulose selbst noch nahestehen, recht bescheiden, so daß eine Erörterung der Begriffe „Hydrocellulose“ und „Hydratcellulose“ oder, besser gesagt, „gequollene Cellulose“ von Interesse sein dürfte. Noch notwendiger erscheint jedoch eine Darlegung der möglicherweise die Hydrolyse beeinflussenden Faktoren der Alterung, Trocknung und Quellung, Probleme, die bisher bei der wissenschaftlich-technischen Bearbeitung der Hydrolyse noch nicht gebührend berücksichtigt worden sind.

Die Geschichte der Hydrolyse der Cellulose läßt sich in zwei Perioden einteilen. Die erste Aufgabe, welche sich die Chemiker stellten, war: Erforschung der Bedingungen, unter denen die Hydrolyse quantitativ zur Glucose führt. Bei der Lösung dieser Aufgabe können die Arbeiten von Bracconnot, Flechsig, Ost, Willstätter und Irvine als Marksteine gelten. In der zweiten Periode hat man, fußend auf diesen Arbeiten, das Konstitutionsproblem der Cellulose in Angriff genommen. Die Literatur der letzten Jahre ist reich an Erörterungen über dieses hochwichtige Problem. Aus den Arbeiten von Pringsheim, Ost, Heß, Karrer, Irvine, Hibbert, Herzog und anderen läßt sich entnehmen, daß in aller Kürze eine Klärung der Konstitutionsfrage zu erwarten ist.

⁴⁾ W. Kossel, Ann. d. Ph. 49, 229 [1916].

⁵⁾ A. von Antropoff, Proc. Roy. Soc. A. 83, 474 [1910]. Z. f. Elektroch. 25, 269 [1919].

⁶⁾ W. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie S. 169, 1923.

⁷⁾ F. W. Aston, Isotope. Deutsche Übertragung S. 105, 1923.

⁸⁾ Nur für das Helium würde sich aus gleichen Gründen die maximale Valenzzahl 2 ergeben.

Hydrolyse der Cellulose durch Säuren.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken verdünnte Säuren nur dann auf Cellulose ein, wenn die Flüssigkeit in dem Fasermaterial eintrocknen kann. Die Faser wird brüchig und mürbe, eine Reaktion, die jedoch Wochen und Monate erfordern kann, sofern man sie nicht nach dem Eintrocknen durch ein Erhitzen an feuchtwarmer Luft beschleunigt. Wird z. B. ein mit einer Lösung von wenig Hundertsteln Prozent Schwefelsäuregehalt beladenes Gewebe bei einer Luftfeuchtigkeit von 80 % auf eine Temperatur von 80–90° etwa 8 Stunden lang erhitzt, so tritt vollständige Zermürbung ein.

In wässriger Lösung findet eine Festigkeitsverminderung dann statt, wenn man Temperaturen von 40–50° erreicht hat. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Festigkeitsverminderung rasch zu. Aber selbst bei Kochtemperatur kann man die Hydrolyse nur zum kleinsten Teil bis zur Glucose führen. Durchschnittlich werden in 12 Std. doch nur 7–8 % Glucose bei Baumwollezellulose gebildet¹⁾). Günstiger werden die Ausbeuten, wenn man Hochdruck anwendet und etwa auf 170° während eines kurzen Zeitraumes von höchstens 1/2 Std. erhitzt. Die Glucoseausbeute steigt dann auf 10–20 %. In der Patentliteratur sind Verfahren beschrieben, bei denen die Ausbeuten durch Verwendung von Gemischen verschiedener Säuren, z. B. Salz- und Schwefelsäure oder Schwefelsäure und schweflige Säure oder Salzsäure und schweflige Säure, erhöht werden kann. Auch Katalysatoren, wie Chlormagnesium, werden als wirksam bezeichnet²⁾). Da diese Versuche sich im wesentlichen auf die Cellulose im Holze beziehen, werden sie noch unten näher zu erörtern sein. Von den organischen Säuren wirken Oxalsäure und Weinsäure wie die Mineralsäuren. Ameisensäure wirkt schwächer, und Essigsäure vermag nicht zu hydrolysieren. Wenn man sie trotzdem bei der Hydrolyse im Gemisch mit Mineralsäuren verwendet hat und eine Zunahme der Glucoseausbeute beobachtet haben will, so wird ihre Wirkung nicht auf ihre hydrolysierende Kraft, sondern auf die noch zu besprechende Quellung zurückzuführen sein.

Eine vollständige Verzuckerung der Cellulose kann nur erreicht werden, wenn die Cellulose mit hochkonzentrierten Säuren behandelt wird, sei es, daß man eine 78 %ige Schwefelsäure nach Flechsig, eine 72 %ige Schwefelsäure nach Ost, oder eine 41 %ige Salzsäure nach Willstätter verwendet. Bei Anwendung dieser konzentrierten Säuren beobachtet man eine Quellung, die von Lösung gefolgt wird. Aus der Lösung lassen sich, wenn man nicht zu lange wartet, gallertige Stoffe durch Verdünnen mit Wasser abscheiden. Diese Stoffe stellen aller Wahrscheinlichkeit nach Cellulosedextrine dar. Sie sind charakterisiert durch ihre gute Hydrolysierfähigkeit mittels verdünnter Säuren. Ein Kochen mit diesen unter Atmosphärendruck reicht hin, um die Cellulosedextrine in Traubenzucker überzuführen. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure entstehen Ester, die allmählich der Zersetzung anheimfallen und schließlich die Glucose liefern. In der Patentliteratur sind auch Gemische von konzentrierten Säuren empfohlen, teilweise jedoch nicht wegen erhöhter Hydrolysierfähigkeit, sondern in Rücksicht auf die leichtere Regenerierbarkeit der verwendeten Säuren.

Einfluß der physikalischen Beschaffenheit. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren könnte der anatomische Bau der Fasern eine Rolle spielen. Die Baumwollfaser, bestehend aus einem an einem Ende geschlossenen Zellkanal mit einer Cuticula ist verschieden von den Holzzellstofffasern, deren Zellkanal meist an beiden Enden offen ist, und deren Wandung bei Nadelholzzellstoff die charakteristischen fensterartigen Hoftüpfel zeigt. Da einer chemischen Einwirkung auf diese Fasergebilde eine vollständige Durchtränkung mit dem Reagens vorausgehen hat, wäre ein Einfluß des anatomischen Baues wohl denkbar, ja er ist sogar wahrscheinlich. Bei der Schwierigkeit der genauen Bestimmung des Endproduktes der Hydrolyse, der Glucose, ist bisher noch nicht eindeutig bewiesen, daß die Cellulose der Holzzellstoffe stärker angegriffen wird als die Baumwollezellulose. Ein etwaiger Nachweis gestaltet sich um so schwieriger, als die Holzzellstoffe nicht einheitlich sind, merkliche Mengen von hydrolysierbarem Manan und Pentosan enthalten. Durch weitgehende Zerkleinerung müßte der Unterschied im anatomischen Bau verschiedener Zellstofffasern verschwinden. Es sollte die Hydrolyse erleichtert werden, da infolge der Zertrümmerung der Membran der langdauernde Diffusionsprozeß abgekürzt würde. Verwandelt man jedoch Cellulose auf trockenem oder nassem Wege in Pulver oder Schleim, so ist eine bessere Hydrolyse und raschere Traubenzuckerbildung nicht zu bemerken.

Von Einfluß auf den hydrolytischen Vorgang könnte auch das Alter der Fasergebilde sein. Es ist bekannt, daß frisch gebildete

¹⁾ Wohl: Z. f. ang. Ch. 34, I, 489 [1921].

²⁾ Classen: F. P. 24 882 vom 30.5. 1921, Zusatz zu F. P. 518 140.