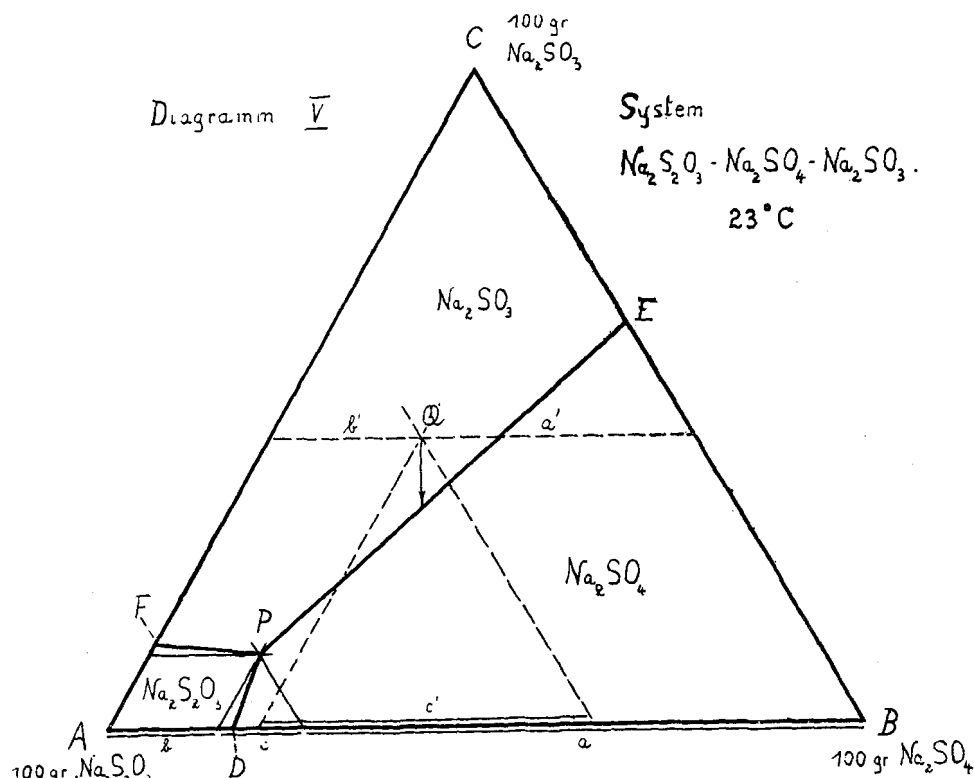


Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeitsisotherme für 23, 40, 60 und 80° zur Feststellung gegenseitiger Löslichkeitsbeeinflussung aufgenommen von den drei Zweistoffsystemen zwischen dem Thiosulfat, Sulfat und Sulfit des Natriums und ebenso von dem Dreistoffsystem.

2. Es wurde dadurch zahlenmäßig gezeigt, in welcher Weise in Gegenwart von Sulfat mit steigender Thiosulfatkonzentration, also erhöhter Temperatur, die Sulfitlöslichkeit stark zurückgedrängt wird, in welcher Weise ferner Thiosulfat frei von Sulfit auskristallisiert, daß dies aber auch bei Abwesenheit von Sulfat, unter Berücksichtigung der dadurch nur wenig erhöhten Sulfitlöslichkeit, nach genügendem Eindampfen und etwaiger Verdünnung der Lösung durch Kristallisation möglich ist. [A. 187.]



Über die Fachausdrücke in der Wernerschen Theorie der anorganischen Komplexsalze.

Von Dr. phil. THEODOR STECHE, Göttingen.

(Eingeg. 9./10. 1925.)

Die Wernersche Koordinationslehre der anorganischen Verbindungen findet heute wohl allgemeine Anerkennung und ist zurzeit das beste Mittel zur Deutung verwickelter Komplexsalze. Dadurch gewinnt sie immer größere Bedeutung im chemischen Unterricht. Hierbei muß es als ein beträchtliches Hindernis empfunden werden, daß ihr Verständnis und ihre praktische Brauchbarkeit dadurch erschwert wird, daß einige dort vorkommende sprachliche Bezeichnungen ungeschickt und unzumutbar sind.

Der größte Übelstand ist der, daß der Hauptbegriff der Wernerschen Theorie sprachlich unvollkommen ausgedrückt ist: es gibt nur die beiden Wörter „Nebenvalenz“ und „Koordinationszahl“, aber es fehlt das äußerst wichtige Beiwort, das dem Worte „wertig“ entspricht und mit Zahlwörtern zu den unbedingt nötigen Zusammensetzungen entsprechend „einwertig, sechswertig usw.“ zusammenzutreten kann. Man muß bei der Wernerschen Nebenvalenz immer umständliche und wenig anschauliche Sätze bilden etwa wie: „das Zentralatom hat die Koordinationszahl 4“, oder: „in erster Sphäre sind vier Atome gebunden“, oder zu der Umschreibung: „koordinativ vierwertig“ greifen. Solchen langen Ausdrücken zieht man nun lieber eine kürzere Form vor, selbst wenn sie sachlich falsch sein sollte; der bekannteste derartige Fall ist der sogenannte „fünfwertige Stickstoff“ in den Salzen des Ammoniums und seiner Abkömmlinge; dieser ist keineswegs fünfwertig, sondern dreiwertig wie in der freien Base NH_3 , er unterscheidet sich von dieser nicht durch die Hauptvalenzzahl, sondern durch die Koordinationszahl, und diese ist nicht fünf, sondern vier. Dieses Wort „fünfwertiger Stickstoff“ hat die Forschung lange Zeit behindert; in Lehrbüchern aus der Zeit vor der Wernerschen Theorie kann man oft lesen, daß man sich

die optische Aktivität in Verbindungen mit asymmetrischem fünfwertigen Stickstoff kaum erklären könne, während dies heute bei der Auffassung als „koordinativ vierwertiger Stickstoff“ gar keine Schwierigkeiten macht. In der letzten Zeit ist ein ähnlicher Fall aufgetreten bei den Komplexverbindungen der Borsäure mit organischen Polyhydroxyverbindungen, die gegenwärtig von verschiedenen Seiten (Böeseken, Hermans, Rosenheim und Mitarbeitern) bearbeitet werden. In der theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse nimmt einen ziemlich großen Raum die Auseinandersetzung ein, ob das Bor in ihnen „fünfwertig“ sei oder nicht. Rosenheim¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß dieser von Böeseken gebrauchte Ausdruck irreführend sei, Hermans²⁾ hat sich ihm nach anfänglichem Widerstreben angeschlossen, und jetzt wird die Bezeichnung „koordinativ vierwertiges Bor“ gebraucht. Aber auch diese ist nicht unbedenklich, weil in ihr eine Verwechslungsgefahr mit dem Begriff der Hauptvalenz steckt, es wäre besser, das Wort „wertig“ streng auf diesen zu beschränken³⁾.

Wir brauchen also ein kurzes, dem Wort „x-wertig“ entsprechendes Wort für den Begriff „die Koordinationszahl x habend“. Die sprachliche und begriffliche Schwierigkeit liegt hier im Suchen eines geeigneten Wortstamms. Denn der neue Ausdruck muß einerseits den Wernerschen Nebenvalenzbegriff deutlich kennzeichnen, andererseits darf er sich nicht auf unsichere Anschauungen stützen, die möglicherweise in Zukunft noch geändert werden müssen. Als die nach dem heutigen Stand unsrer Kenntnisse am meisten gesicherte Beziehung der Koordinationszahl darf man wohl die räumliche annehmen. Es kann heute wohl als ziemlich feststehend angesehen werden, daß die maximale Koordinationszahl davon abhängt, wieviel Atome in der ersten Sphäre des Zentralatoms Platz haben; in der Arbeit von Strau-

¹⁾ B. 57, 1342, 1828 [1924].

²⁾ Z. anorg. Ch. 142, 88 (Fußnote), 399, [1924].

³⁾ Vgl. Böeseken, B. 58, 268 [1925].

bel⁴⁾ ist dies ja auch mathematisch durchgerechnet. Ferner ist durch die Stereochemie, namentlich durch die Untersuchung der optisch aktiven Stoffe, die Anschauung sehr gut gestützt worden, daß sich die Nachbaratome um das Zentralatom in bestimmten geometrischen Körpern anordnen, von denen das Tetraeder für die Koordinationszahl 4 und das Oktaeder für die Zahl 6 die häufigsten sind. Diese Tatsachen lassen sich nun gedanklich und sprachlich mit dem mathematischen Begriff des „geometrischen Ortes“ verbinden. Dieser ist ja jedem aus der Schulzeit bekannt; dort wird er allerdings nur auf die Ebene angewendet, von der höheren Mathematik aber ebenso auf den Raum. Nun denkt man allerdings in der Mathematik bei einem geometrischen Ort meist an kontinuierliche Kurven oder Kurvenscharen; aber es widerspricht dem Begriff des geometrischen Ortes an sich nicht, wenn es auch ungewöhnlich ist, daß die Bedingungen sich für einen Sonderfall so einengen, daß er aus einer bestimmten Zahl diskreter Punkte besteht. Jedenfalls ist die folgende Formung mathematisch durchaus einwandfrei: Der geometrische Ort für die Nachbaratome eines Zentralatoms von der Koordinationszahl 4 (6, 8) besteht aus den Ecken eines Tetraeders (Oktaeders, Würfels).

Für die Schaffung einer brauchbaren Bezeichnung für den Wernerschen Begriff kann man nun den bloßen Wortstamm „Ort“ unbedenklich verwenden, denn in diesem Zusammenhang kann er kaum anders aufgefaßt werden als „geometrischer Ort“. Mit ihm würden sich einige sprachlich sehr günstige Wörter wie „x-ortig, Ortigkeit, Höchstortigkeit“ (für „maximale Koordinationszahl“) ergeben, und diese würden recht gut zu den Ausdrücken „wertig und Wertigkeit“ passen. Daher soll hierdurch die Einführung des Wortes „ortig“ mit seinen Ableitungen als Fachausdruck für die Wernerschen Begriffe Nebenvalenz und Koordinationszahl vorgeschlagen werden. Seine Anwendungsweise ergibt sich aus folgenden Beispielen:

NH_3 , NH_4Cl : Der Stickstoff geht nicht aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über, sondern aus dem dreierartigen in den viererartigen, seine Wertigkeit bleibt unverändert. Ebenso ist das Bor in den Komplexverbindungen dreiwertig und vierortig.

H_4SiO_4 , H_2SiF_6 , H_2SO_4 , SF_6 : Silicium und Schwefel sind gegen Sauerstoff vierortig, gegen Fluor sechsortig.

K_2PtCl_4 , K_2PtCl_6 : Das zweiwertige Platin ist gegen Chlor vierortig, das vierwertige sechsortig.

Stoffe wie SO_3 , AuCl_3 , NH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3$ sind „ortig ungesättigte Verbindungen“.

Ich möchte an diesen Vorschlag die Bitte anschließen, die Wortfamilie „ortig“, wenigstens zunächst, zur Verhinderung von Unklarheiten streng auf die Wernerschen Nebenvalenzen zu beschränken und von ihrer Anwendung auf die Kristallgitter absehen zu wollen. Höchstwahrscheinlich sind die in diesen tätigen Kräfte, wenn auch unzweifelhaft elektrostatische Anziehungen und geometrische „Orts“-beziehungen bei ihnen vorkommen, doch etwas anderes als die Haupt- und Nebenvalenzen. Ich erinnere nur an die bekannte Frage: welche „Valenzen“ halten denn das Gitter des kristallisierten Argons zusammen? Für diese im Kristallgitter vorliegenden Kräfte möchte ich als Sprachenfachmann bis auf weiteres die Anwendung des ganz farblosen Wortes „Gitterkräfte“ befürworten; für die Aufstellung bestimmterer Wörter, die etwas über ihr Wesen aussagen, ist die Zeit heute noch nicht reif.

Eine zweite sprachliche Unzulänglichkeit im Gebiet der Wernerschen Theorie findet sich bei den Salzen

der stickstoffhaltigen organischen Basen. Deren Namen endigen so gut wie immer auf die Silbe -in; sowohl in den rationalen Bezeichnungen wie Methylamin, Diphenylamin als auch in den Trivialnamen wie Hydrazin, Anilin, Nicotin, Morphin.

Die Bezeichnung der Salze dieser Basen geschieht auf drei Weisen, die sämtlich nicht den Anforderungen entsprechen, die man heute an eine wissenschaftlich einwandfreie Nomenklatur stellen muß. Die erste Bezeichnungsart findet sich bei den Halogensalzen, ihre Namen werden durch Anhängen des Wortes „Hydrochlorid (-bromid usw.)“ an den Namen der Base gebildet: Methylaminhydrojodid, Chininhydrochlorid. Diese Bezeichnungsweise stammt aus der Zeit vor der Wernerschen Theorie, wo man diese Salze als Anlagerungsverbindungen auffaßte; sie ist in den lateinischen Namen der pharmazeutischen Chemie allein üblich: Chininum hydrochloricum. Wir wissen aber heute, daß diese Auffassung unrichtig ist; die beiden Chloride des Trimethylamins, die durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an dieses oder von Chloromethyl an Dimethylamin entstehen, sind völlig identisch. Bedenklicher als die Bezeichnungsweise der Halogensalze ist die der sauerstoffhaltigen Salze; sie geschieht durch Anhängen des Namens des Anions: Chininsulfat, -valerianat. Dabei werden die H-Atome der Säure, die durch ihren Eintritt in die erste Sphäre des Stickstoffatoms die freie Base erst zu einem Kation machen, einfach unterschlagen; das ist genau dasselbe, als wenn man in der anorganischen Chemie Ammoniumsulfat statt Ammoniumsulfat sagen wollte. Am schlimmsten ist der heutige sprachliche Zustand bei der dritten Art von Salzen, nämlich denen, die durch Anlagerung von Halogenalkyl an die Base entstehen. Sie erhalten die sonderbare und irreführende Form „Chininbrommethylat“, obwohl die Endung -at eigentlich etwas Sauerstoffhaltiges bezeichnet und das Wort Methylat streng genommen nur auf die Salze des Methylalkohols wie das Natriummethylat CH_3ONa angewendet werden kann.

Es gibt nun eine gute, den heutigen Anschauungen entsprechende Bezeichnungsweise für die Salze der organischen Basen, aber sie ist noch jung und nicht überall bekannt und noch nicht vollständig ausgearbeitet. Sie ist aus dem Nebeneinander der Wörter Triäthylamin und Tetraäthylammonium entstanden und besteht darin, daß man den Namen des durch Zutritt eines H-Atoms gebildeten Kations durch Anhängen der Endung -ium an den Namen der freien Base bildet: Triäthylaminiumchlorid, Guanidiniumsulfat. Es wäre sehr gut, wenn sich diese Bezeichnungsweise möglichst bald vollständig durchsetzen würde. Sie läßt sich auch auf die Halogenalkyl-Anlagerungssalze ausdehnen, bei denen eine solche Regelung am dringendsten ist. Auch diese Wörter müssen aus dem Namen der freien Base, der Endung -ium und dem Namen des Anions gebildet werden, schwierig ist nur die Lösung der Frage: Wo soll man das Wort Methyl einsetzen? In der Anordnung Chininiummethylbromid würde nicht zum Ausdruck kommen, daß das Methyl zum Kation gehört; bei der Reihenfolge Methylchininiumbromid würde man an ein im Kohlenstoffring methyliertes Chinin denken; dagegen erscheint die Reihenfolge Chininmethylumbromid sachlich und sprachlich einwandfrei. Die Stellung des Wortes Methyl zwischen den Endungen -in und -ium sagt an, daß das Methyl nicht der freien Base, wohl aber dem Kation angehört; und die Umwandlung der Form Methylbromid in Methylumbromid kennzeichnet, daß durch den Eintritt des Methyls in die erste Sphäre des Stickstoffatoms die Bindung zwischen dem Methyl und dem Bromatom eine Ionenbindung geworden ist.

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 142, 133 [1924].

Durch die durchgehende Anwendung der Endung -ium werden die drei Arten der Salze der organischen Basen in einheitlicher Weise bezeichnet:

Freie Base:	Chinin
R·HCl	Chininiumchlorid
(R·H) ₂ SO ₄	Chininiumsulfat
RCH ₂ Br	Chininmethyliumbromid.

[A. 192.]

Zur Frage des Trocknens fette Öle.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg

von A. EIBNER, München.

(Eingeg. 5./9. 1925.)

I. Versuch der Gruppenteilung fette Öle nach anstrich-technischen Verwendungseigenschaften.

Der Forschungsgegenstand des Öltrocknens steht noch in Bearbeitung. Diese hat noch nicht jene Erfolge erzielt, die gestatten würden, der Industrie der trocknenden Öle, dem Handwerk, der Kunst und Bilderkunde die erwarteten Fortschritte zu ermöglichen. Ursache dieses Mangels ist das bisherige Vorwiegen der nahrungsmittelchemischen Untersuchung fette Öle und ungenügender Durchbildung der anstrichtechnischen. Im folgenden ist der Anteil der Versuchsanstalt für Maltechnik an der Technischen Hochschule München an den internationalen Forschungen auf diesem Gebiete kurz geschildert.

Geht man von dem über die chemische Zusammensetzung fette Öle bisher bekannten aus, so beobachtet man Mangel an Übereinstimmung der daraus ableitbaren Verwendungseigenschaften einzelner Gruppen dieser Öle mit den aus der Praxis ihrer anstrichtechnischen Anwendung sich ergebenden, derart, daß nicht ausnahmslos die an ungesättigten Glyceriden mit Höchstzahl an Doppelbindungen ein Maximum enthaltenden Öle die besttrocknenden zu sein scheinen, sondern sogar zu den schlechttrocknenden zählen können, wie die Trane. Daher und infolge anstrichtechnischer Auswirkung der Isomerie der ungesättigten Fettsäuren ist die Jodzahl kein absolutes Maß zur maltechnischen Wertbestimmung fette Öle.

Bild 1 erläutert die erwähnte Unstimmigkeit: In der linken Reihe müßten hiernach die raschest und besttrocknenden fette Öle die Trane sein, weil sie Clupanodonsäure mit fünf Doppelbindungen enthalten, außerdem müßten hiernach die chinesischen Holzöle zu den mohnölartigen Ölen zählen, weil sie als Haupttrockenprinzip das Glycerid einer Säure mit zwei Doppelbindungen enthalten die α -Elaeostearinsäure, ein Isomeres des Trockenprinzips der mohnölartigen Öle, wovon in der Versuchsanstalt nachgewiesen wurde, daß sie anstrichtechnisch anormal trocknen. Die rechte Bildreihe zeigt hingegen die Trane an letzter Stelle; die chinesischen Holzöle den Leinölen übergeordnet. Diese Reihe ist erstellt aus den Ergebnissen der praktischen Prüfung der betreffenden Öle nach anstrichtechnischen Eigenschaften.

Bild 1. Gruppenteilung der pflanzlichen und tierischen fette Öle.

I. Nach der chemischen Zusammensetzung.	II. Nach Verwendungseigenschaften:
Einteilungsgrund: Gehalt an Höchst- oder niedrigst ungesättigten Glyceriden oder Oxyglyceriden.	Einteilungsgrund: Trockengeschwindigkeit, Größe der Stoffverluste hierbei, Eigenschaften der Filme.

1. Trane: Clupanodonsäure mit fünf Doppelbindungen enthaltende.

2. Leinölartige: Linolensäure mit drei Doppelbindungen enthaltende: Perilla- (Okumi-) Plukenetia-Leinöle, Hollunderbeeren-, Wallnuß-, Fichtensamen-, Kiefern-samen-, Sojabohnen-, Rüb-, Hanföle.

3. Mohnölartige: Linolensäurefreie; α - und β -Linolensäure enthaltende: Mohn-, Sonnenblumen-, Oliven-, Mandelöle.

3a. Elaeostearinsäurehaltige: Chinesische und japanische Holzöle.

4. Oxy Säuren enthaltende: Ricinus-, Traubenkernöle.

1. Leinölartig trocknende: Rasch und unter geringsten Stoffverlusten trocknend; nicht wiedererweichend; Filme unschmelzbar; schwer löslich; Farbaufstriche auf Mennigegrund, angerieben mit demselben Öl, nicht springend: Chinesische und japanische Holzöle; Perilla - Okumi - Leinöle; Hollunderbeerenöle.

2. Mohnölartig trocknende: Langsam und unter größtem Stoffverluste trocknend; Film spontan wiedererweichend; schmelzbar; löslich. Farbaufstriche beim Trocknen auf Mohnölmennigegrund rasch und stark springend (Früh-sprung). Walnuß-, Fichtensamen-, Kiefern-samen-, Soja-, Hanf-, Mohn-, Sonnenblumenöle.

3. Olivenölartig trocknende: Nur durch ölfremde Katalyse trocknend: Rüb-, Oliven-, Mandelöle.

4. Trane; obwohl Clupanodonsäure enthaltend, nicht ohne besondere Behandlung trocknend und dann anormal.

5. Ricinusölartige; obwohl Monooxysäuren enthaltend, nicht trocknend.

Die rein chemische Einteilung fette Öle nach dem Grad des Ungesättigtseins ihrer Glyceride ist demnach kein anstrichtechnisch voll brauchbares Wertbestimmungsprinzip. Zumindest war es nötig, bei jeder Ölgruppe zuerst die Gehalte an den höchst ungesättigten und mindest ungesättigten Glyceriden zu erfassen. Deshalb wurde in der V. A. damit begonnen, die quantitative Analyse der Haupttypen fette Öle¹⁾ durchzuführen. Daß auch diese Maßnahme nicht die erforderlichen anstrichtechnischen Unterscheidungen lieferte, ergeben die enormen Qualitätsunterschiede zwischen Ölen mit den Haupttrockenprinzipien α -Linolensäure oder α -Elaeostearinsäure, d. h. Mohnölen und Holzölen. Hier liefert die Jodzahlbestimmung keine Entscheidung mehr. Es liegt anstrichtechnische Wirkung der Stellungsisomerie vor. Hieraus erhellt der Wert der Technischen Einheitsmethoden neben den chemischen und als Ergänzung derselben der Gruppenteilung der fette Öle nach maltechnischen Verwendungseigenschaften.

¹⁾ A. Eibner u. B. Wiebelitz: Über Verwendungsunterschiede von Lein- und Mohnöl. Chem. U. 31.