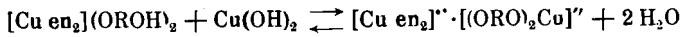
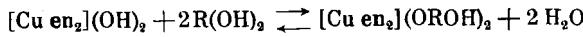
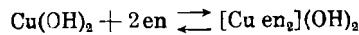


Kupferaminlösungen wie in natronalkalischen leicht auflöst. Auch die Cellulose ist aber eine in Wasser nicht lösliche Polyhydroxylverbindung. So lag es nahe, bei der Auflösung der Cellulose in einer Kupferaminhydroxydösung als ersten Vorgang ebenfalls die Bildung eines Kupferaminalkoholats anzunehmen. Die so gebildete Lösung muß dann aus zwei Gründen von neuem Kupferhydroxyd aufnehmen können: erstens indem das Metall nunmehr unmittelbar an Hydroxylsauerstoff gebunden wird, also ein komplexes Anion bildet, zweitens weil ja das Gleichgewicht

$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+} + 2 \text{OH}^{-}$ in dem Maße nach rechts verschoben wird, wie die Alkoholatbildung eintritt. Tatsächlich war in der Technik schon lange bekannt, daß eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Ammoniaklösung nach dem Auflösen von Cellulose erneut Kupferhydroxyd zu lösen vermag. In der folgenden Arbeit wird eine (wie mir scheint selbstverständliche) Folgerung dieser Anschaugung experimentell geprüft und bestätigt. Setzt man einer Kupferaminlösung eine Polyhydroxylverbindung zu, so geht parallel mit der Alkoholatbildung auch ohne Zusatz weiteren Kupferhydroxyds Kupfer ins Anion, indem ein Teil des vorher gebildeten Aminkomplexes wieder zerfällt und freies Amin auftritt. Es müssen ja in solchen Lösungen die Gleichgewichtsbedingungen der folgenden Reaktionen zugleich erfüllt sein:



Tatsächlich: Versetzt man eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung, die also nur die Verbindung $[\text{Cu en}_2](\text{OH})_2$ aber kein freies Amin enthält, mit Glycerin, so kann man in ihr sowohl freies Amin nachweisen, als auch die ohne Zusatz weiteren Kupferhydroxyds entstandene Verbindung



mit Alkohol ausfällen ($\cdot \text{ORO} \cdot$ sei der zweiseitige Rest Glycerin — 2 H).

Völlig entsprechende Verhältnisse liegen bei den alkalischen Kupfer-Biuret-Lösungen vor; hier konnten die Verbindungen $[\text{Cu en}_2][\text{Biur}_2\text{Cu}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und sogar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Biur}_2\text{Cu}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ rein dargestellt werden (Biur = Biuret — 2 H). Wenn es noch eines weiteren Beweises für die Richtigkeit der Formulierungen bedurfte hätte, so liefert ihn die rotviolette Farbe dieser Salze, offenbar eine Mischfarbe aus dem Blau der Kupferamine und dem Rot der Alkalikupfer-Biuret-Verbindungen; rein rot sind wieder die ebenfalls von Traube hergestellten Salze $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{CuBiur}_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Ag en}_2][\text{CuBiur}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Aus der Reihe von Arbeiten, die sich mit Chrom(II)-Verbindungen beschäftigen, seien nur kurz die wichtigsten Ergebnisse erwähnt: Es gelang, eine größere Zahl von kristallisierten und luftbeständigen Verbindungen des zweiseitigen Chroms herzustellen; Acetylen kann durch Chrom(II)-Lösungen völlig zu Äthylen reduziert werden, ohne daß auch nur teilweise die Reduktion zum Athan weitergeht; es gelingt durch elektrolytische Reduktion sehr konzentrierte Chrom(II)-Lösungen herzustellen, und der Übergang von Chrom(II)- in Chrom(III)-Salz unter Entwicklung von Wasserstoff wird in saurer Lösung nur bei Gegenwart von Katalysatoren merklich.

Diese kurze Übersicht über Traubes wesentlichste Arbeiten will in keiner Beziehung vollständig

sein. Bei einem Forscher, der mitten in voller Tätigkeit steht, genüge es, die Kennzeichen seiner Arbeit aufzuzeigen: Klarheit der Problemstellung, Zähigkeit und Sicherheit in der Ausführung, die auf verschiedensten Gebieten zu wertvollen und unbedingt zuverlässigen Ergebnissen geführt hat. Da der Referent seine erste Anleitung zu eigener wissenschaftlicher Arbeit auf anorganischem Gebiet von W. Traube erhielt und sich stets gern und dankbar an die für ihn so anregende Zeit gemeinsamen Schaffens zurückinnert, war es ihm eine um so größere Freude, hier diese flüchtige Skizze entwerfen zu können. Die weitere Ausführung des Bildes kann man getrost dem „Jubilar“ selbst überlassen.

F. Hahn.

Verzeichnis der Publikationen von W. Traube.

- 1888
1. Inauguraldissertation: Über die Additionsprodukte der Cyansäure. B. 27, 1572—1579 [1888].
- 1889
2. Über einige Derivate der Allophansäure. B. 22, 1572—1579 [1889].
 3. Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. B. 23, 1653—1657 [1890].
 4. Über die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. II. B. 24, 360—364 [1891].
 5. Zur Kenntnis des Amids und Imids der Schwefelsäure. B. 25, 2472—2475 [1892].
- 1890
6. Über das Amid und Imid der Schwefelsäure. B. 26, 607—613 [1893].
 7. Über Guaninderivate zweibasischer Säuren. B. 26, 2551—2558 [1893].
- 1891
8. Über Harnstoffderivate des Diacetonamins. B. 27, 277—280 [1894].
 9. Über Isonitramine. B. 27, 1507—1510 [1894].
 10. Über Isonitramine. II. B. 27, 3291—3293 [1894].
- 1892
11. Über Isonitramin- und Oxazo-Fettsäuren. B. 28, 1785—1797 [1895].
 12. Über die Konstitution der Isonitramine. B. 28, 2297—2302 [1895].
- 1893
13. Über einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazo-Verbindungen. B. 29, 667—670 [1896].
 14. Mit G. G. Longinescu: Über Hydrazinosäuren. B. 29, 670—675 [1896].
 15. Mit E. Hoffa, Über die Hydrazinoessigsäure. B. 29, 2729—2730 [1896].
- 1894
16. Mit E. Hoffa: Über die Hydrazinoessigsäure. II. B. 31, 162—169 [1898].
 17. Über Synthesen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hilfe des Stickoxyds. Lieb. Ann. 300, 81—133 [1898].
 18. Über die Anlagerung des Cyans an Natrium-Malonsäure-ester. B. 31, 191—193 [1898].
 19. Über die Einwirkung des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton. B. 31, 2938—2946 [1898].
- 1895
20. Mit E. Lehmann: Über eine neue Additionsreaktion der Alkylenoxyde. B. 32, 720—721 [1899].
 21. Mit H. Lorenz: Über Harnstoff- und Thioharnstoff-Derivate des Diacetonamins. B. 32, 3156—3163 [1899].

22. Mit R. Schwarz: Über die Einwirkung von Amidinen auf Mesityloxyd und Phoron. B. 32, 3163—3174 [1899].
23. Mit M. Schall: Über Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins. B. 32, 3174—3176 [1899].
24. Mit A. Eymé: Über Additionsreaktionen der Carbodiimide. B. 32, 3176—3178 [1899].
- 1900
25. Über eine neue Synthese des Guanins und Xanthins. B. 33, 1371—1383 [1900].
26. Mit E. v. Wedelstädt: Zur Kenntnis des Phenylcyanamids. B. 33, 1383—1386 [1900].
27. Der synthetische Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanessigsäure. B. 33, 3035—3056 [1900].
- 1901
28. Mit E. Lehmann: Über das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester. B. 34, 1971—1983 [1901].
- 1902
29. Über die β, β' -Diamino-Adipinsäure. B. 35, 4121—4128 [1902].
- 1904
30. Die Gewinnung der Xanthinbasen auf synthetischem Wege. Ber. der Deutschen pharm. Ges., Jahrg. 1904, Bd. 14, S. 5—15.
31. Der Aufbau der Xanthinbasen aus der Cyanessigsäure. Synthese des Hypoxanthins und Adenins. Lieb. Ann. 331, 64—88 [1904].
32. Über das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen. Lieb. Ann. 332, 104—158 [1904].
33. Mit L. Herrmann: Über 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin. B. 37, 2267—2272 [1904].
34. Mit A. Biltz: Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd. B. 37, 3130—3138 [1904].
35. Zur Kenntnis der γ, δ -Dioxypropylmalonsäure. B. 37, 4540 bis 4544 [1904].
36. Über 2-Amino-Adenin (2, 6-Diaminopurin). B. 37, 4544—4547 [1904].
- 1905
37. Zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks. B. 38, 828—831 [1905].
- 1906
38. Mit F. Winter: Synthese des 3-Methylhypoxanthins. Arch. der Pharmazie 244, 11—20 [1906].
39. Mit A. Biltz: Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd. B. 39, 166—178 [1906].
40. Mit A. Schönewald: Über die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine bei Gegenwart von Kupfer. B. 39, 178—184 [1906].
41. Mit W. Nithack: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Orthodiamine der Pyrimidinreihe. B. 39, 227—235 [1906].
- 1907
42. Über die Reduktion des Oxalesters. B. 40, 4942—4956 [1907].
- 1908
43. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon. B. 41, 777—782 [1908].
44. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylketon. Arch. der Pharmazie 246, 666—675 [1908].
- 1909
45. Über die beim Erwärmen der Glyoxylsäure mit Bariumhydroxyd eintretende Wasserstoffentwicklung. B. 42, 3295 bis 3297 [1909].
46. Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Homologen des Acetons. B. 42, 3298—3304 [1909].
- 1910
47. Die Autoxydation aliphatischer Amino- und Polyhydroxylverbindungen. B. 43, 763—772 [1910].
48. Über Acylderivate des Guanidins. B. 43, 3587—3590 [1910].
- 1911
49. Über die Autoxydation aliphatischer Amino- und Hydroxylverbindungen. II. B. 44, 3141—3145 [1911].
- 1912
50. Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon. B. 44, 3145—3148 [1911].
51. Mit A. Engelhardt: Die Alkylierung der technischen Cyanamidsalze. B. 44, 3149—3152 [1911].
52. Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiaminlösungen. B. 44, 3319—3324 [1911].
- 1913
53. Berichtigung. B. 45, 164 [1912].
54. Über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde. B. 45, 2201—2211 [1912].
55. Über die Einwirkung des Ozons auf Alkalihydroxyde. Berichtigung. B. 45, 3319—3320 [1912].
- 1914
56. Mit W. Passarge: Über luftbeständige Chromoxydulverbindungen. B. 46, 1505—1508 [1913].
57. Mit R. Ascher: Über das Isohydantoin 2-Imino-4-keto-tetrahydro-oxazol und seine Homologen, B. 46, 2077—2084 [1913].
58. Über die Einwirkung des Schwefeltrioxys auf Salze. I. B. 46, 2513—2524 [1913].
59. Über Fluorsulfonsäure und ihre Salze. B. 46, 2525—2530 [1913].
60. Mit A. Lazar: Über Tetraamino-adipinsäure und β, β' -Diamino- α, α' -dioxy-adipinsäure. B. 46, 3438—3450 [1913].
61. Mit H. W. Dudley: Über die Methylierung des Guanins und über neue Synthesen des Paraxanthins, Heteroxanthins und 1-Methylxanthins. B. 46, 3839—3852 [1913].
- 1915
62. Mit A. Vockerodt: Über Hydrazino- und Azidosulfonsäure. B. 47, 938—944 [1914].
63. Mit B. Löewe: Über das Verhalten einiger Metalloxyde und -hydroxyde zu Äthylendiaminlösungen. B. 47, 1908—1919 [1914].
- 1916
64. Über die sogenannten ozonsauren Alkalien. B. 49, 1670—1679 [1916].
65. Mit A. Goodson: Über die elektrolytische Darstellung von Chromoxydulsalzen aus Chromoxydsalzen und über einige neue Salze des zweiseitigen Chroms. B. 49, 1679—1691 [1916].
66. Mit W. Passarge: Über das Verhalten der Chromoxydulsalze zu Acetylen und über die reduzierenden Wirkungen der Salze des zweiseitigen Chroms. B. 49, 1692—1700 [1916].
- 1917
67. Mit E. von Drathen: Über die Chloramidosulfonsäure und Bromamidosulfonsäure. B. 51, 111—115 [1918].
- 1918
68. Mit J. Hoerenz und F. Wunderlich: Über Fluorsulfonsäure, Fluorsulfonate und Sulfurylfluorid. B. 52, 1272—1284 [1919].
69. Mit E. Breheimer: Über die Darstellung von Sulfamidsäuren mit Hilfe von fluorsulfonsauren Salzen. B. 52, 1284—1293 [1919].
70. Mit A. Kraemer: Über die Darstellung von Fluoriden organischer Säuren mit Hilfe von Fluorsulfonsäure und von Fluorsulfonaten. B. 52, 1293—1298 [1919].
- 1920
71. Mit H. Ohlendorf und H. Zander: Über die Darstellung von α -Derivaten des Hydroxylamins mit Hilfe von Kalium-hydroxylamin-disulfonat. Über α -Methylhydroxylamin und α, α -Äthylendihydroxylamin. B. 53, 1477—1492 [1920].
72. Mit M. Wolff: Über Alkylimidodisulfosäuren. B. 53, 1493—1501 [1920].
73. Mit E. Peiser: Über einige neue Umwandlungen des Äthylendiamins. B. 53, 1501—1508 [1920].
- 1921
74. Mit E. Reubke: Über das Gleichgewicht: Fluorwasserstoff-Schwefelsäure-Fluorsulfosäure. B. 54, 1618—1626 [1921].
75. Mit W. Schulze: Über die sauerstoffreichsten Oxyde des Calciums und Bariums. B. 54, 1626—1644 [1921].
76. Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen und der Kupferoxydaminzellulloselösungen. B. 54, 3220—3232 [1921].

1922

77. Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen und der Kupferoxyd-Ammin-Cellulose-Lösungen. II. B. 55, 1899–1912 [1922].
- 1923
78. Bemerkungen zu der Arbeit „Zur Kenntnis der Cellulose-Kupferverbindungen“ von K. Hess und E. Messmer. B. 56, 268–274 [1923].
79. Mit H. Gockel: Über die Chlorierung von Aminosäureestern. B. 56, 384–391 [1923].
80. Zur Kenntnis der alkalischen Kupferoxydlösungen. B. 56, 1653–1656 [1923].
81. Mit E. Reubke: Zur Kenntnis des Sulfamids. B. 56, 1656 bis 1663 [1923].
82. Mit A. P. Schulz: Über die Darstellung des β -Methylhydroxylamins mit Hilfe des hydroxylaminosulfosäuren Kaliums. B. 56, 1856–1860 [1923].
83. Mit R. Jöhlow und W. Tepohl: Über das α , δ -Diamino- γ -valero lacton und über eine neue Synthese des Oxyprolins. B. 56, 1861–1866 [1923].
84. Mit R. Justh: Über die Verwendbarkeit der Chlorsulfosäure für die Absorption des Äthylen aus Gasgemischen. Brennstoffchemie 4, 150–154 [1923].
85. Unter Mitarbeit von F. Schottländer, C. Goslich, R. Peter, F. A. Meyer, H. Schlüter, W. Steinbach und C. Bredow: Über Orthodiaminopyrimidine und ihre Überführung in Purine. Lieb. Ann. 433, 266–296 [1923].

1924

86. Mit W. Lange: Über die bei der Umsetzung der konzentrierten Schwefelsäure mit Calciumfluorid sich abspielenden Reaktionen. B. 57, 1038–1045 [1924].
87. Mit H. Zander und H. Gaffron: Über Sulfamidsäureester und deren Umlagerung in betainartige Verbindungen. B. 57, 1045–1051 [1924].
88. Über das Verhalten von Natriumäthylatlösungen zu Stickoxyd. B. 57, 2063–2065 [1924].
89. Mit W. Fischer: Über die δ -Amino- α, γ -dioxyvaleriansäure. Lieb. Ann. 440, 167–176 [1924].

1925

90. Unter Mitarbeit von P. Baumgarten, L. Baermann, W. Lange und R. Justh: Zur Kenntnis der Chlorsulfosäureester. Z. ang. Ch. 38, 441–444 [1925].
91. Mit E. Burmeister und R. Stahn: Beiträge zur Chemie des zweiwertigen Chroms. Z. anorg. u. allg. Chem. 147, 50–67 [1925].
92. Mit W. Lange (unter Mitarbeit von R. Stahn, R. Justh und P. Baumgarten): Beiträge zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxydationsvorgänge. Bd. 58, 2773–2790 [1925].

W. Lange

Zur Systematik der festen Metall-Wasserstoff-Verbindungen.

Studien zur Chemie des Wasserstoffes II *).

Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker im September 1925 in Nürnberg

von GUSTAV F. HÜTTIG.

(Eingeg. 4./9. 1925.)

1 **). Trotz der einfachen und unveränderlichen Wertigkeit des Wasserstoffes treten bei seinen Verbindungen mit anderen Elementen so manigfaltige und untereinander verschiedenartige Erscheinungen auf, wie sie in gleicher Weise bei den entsprechenden anderen Stoffklassen (Oxyde, Sulfide, Halogenide, Nitride usw.)

*) Als erste Abhandlung dieser Reihe soll die von G. F. Hüttig und F. Brodkorb, „Zur Kenntnis des Systems Chromwasserstoff“, Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 341 [1925], gelten.

**) Um präzisere Bezugnahmen zu ermöglichen, sollen die einzelnen Absätze dieser Abhandlungsreihen künftig durch laufende Orientierungsnummern unterschieden werden.

nicht beobachtet werden. Bei der extremen Sonderstellung, die der Wasserstoff im periodischen System einnimmt, erscheint es kaum überraschend, daß sich an seinen Verbindungen solche Erscheinungen einstellen, die zwar auch bei den anderen Stoffklassen kaum völlig fehlen dürften, die aber gerade hier in dem charakteristischen Ausmaße eines Extremfalles auftreten und sich daher besonders gut zu einem ersten Studium eignen. — Anderseits bedingte diese ungewöhnliche Vielseitigkeit in der Eigenart der Wasserstoffverbindungen bis in die jüngste Zeit hinein ein Versagen aller Systemisierungsversuche, namentlich aber solcher, die sich auf die Erfahrungen und Analogien mit anderen Stoffklassen zu gründen versuchten.

2. Erst F. Paneth¹⁾ konnte die Hydride einer größeren Anzahl von Elementen als „gasförmige Hydride“

zu einer in sich abgeschlossenen Gruppe vereinigen. Solche gasförmige Hydride sind von den Elementen F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb und B dargestellt worden. Die genannten Elemente bilden im periodischen System eine zusammenhängende, gegen die übrigen Elemente scharf und eindeutig abgrenzbare Gruppe. (Vgl. Fig. 1.)

Li					Be	B	C	N	O	F	Ne
Na					Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
										Tl	Pb
											Bi
											Po
											Em

Salzartigen ~ Metallartigen ~ Gasförmigen ~

[* Seltene Erden]

Fig. 1.

3. Die tiefer liegende chemische Ähnlichkeit und Zusammengehörigkeit dürfte sich am kennzeichnendsten in dem Umstand aussprechen, daß allen diesen Hydriden im festen Zustand ein Molekülgitter zugeschrieben werden muß. Die Bindung des Wasserstoffes an die Elemente hat homöopolaren Charakter, wobei jedoch ein elektropositiver Charakter des Wasserstoffes um so deutlicher erkannt werden kann, je weiter man im periodischen System von links nach rechts schreitet.

4. Zur durchgängigen Berechnung der Bildungsaaffinitäten liegt derzeit noch kein ausreichendes Material vor, jedoch kann man aus den bisher bekannten Bildungswärmen wohl qualitativ schließen, daß die Affinität (stets bezogen auf 1 H) im allgemeinen um so größer ist, je höher das Element in einer Kolonne und je weiter nach rechts es in einer Reihe des periodischen Systems steht, so daß dem Fluor die größte und etwa dem Blei die geringste Affinität zukommen dürfte.

5. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Hydride entspricht — insofern man zum Vergleiche stets das bisher dargestellte wasserstoffreichste Hydrid heranzieht — durchweg derjenigen, die man nach der Stellung im periodischen System erwarten muß (also z. B. CH_4 , SiH_4 , PH_3 , SH_2 , ClH usf.). Bei Zimmertemperatur sind in den Dämpfen dieser Hydride Dissoziations- und Assoziationsprodukte im allgemeinen kaum in merklicher Menge experimentell nachweisbar: Das chemische Gleichgewicht liegt meist bei weitem auf der Seite der nicht dissozierten einfachen Moleküle (bei dem Bor: Doppelmoleküle), d. h. es ist in diesen Dämpfen praktisch