

aus dem Amalgam erst durch eine längere Erhitzung entfernen kann<sup>4)</sup>). Darum beanstandet Dr. Goldschmidt in seiner Mitteilung, daß Oersted nicht ausdrücklich angegeben hat, erst eine längere und höhere Erhitzung treibe den Rest des Quecksilbers aus. Wenn man aber bedenkt, daß Oersted die große Unbeständigkeit des Aluminiums beobachtet hatte, so ist es wohl selbstverständlich, daß er auf die Entfernung des Quecksilbers Gewicht legte. Mag nun auch in seinem Aluminium eine kleine Spur von Quecksilber geblieben sein, so ist er trotzdem als der erste Darsteller von metallischem Aluminium anzuerkennen. Erst 20 Jahre nach ihm gelang es Wöhler, das Aluminium in Form eines Metallregulus zu gewinnen.

Dr. Goldschmidt scheint ein gewisses Gewicht darauf zu legen, daß Oersted in einem Brief an Hantsteen nur „glaubt“ den Weg gefunden zu haben, den besonderen Grundstoff der Tonerde für sich darzustellen. Dieser Brief ist aber am 21. März 1825 geschrieben. In dem Brief an Schweiggeler vom 9. Oktober 1825, der in Schweiggelers Journal 45, 368 teilweise abgedruckt ist, hat er das Wort „glaubt“ gestrichen.

In seiner Arbeit über das Aluminium von 1827 schreibt Wöhler, daß Oersted selbst ihn zur Fortsetzung seiner Arbeiten über das Aluminium aufgemuntert habe. Da Oersted zu der Zeit mit anderen Arbeiten beschäftigt war, so ist es natürlich, daß er mit Freude sah, daß Wöhler sich die Aufgabe stellte, das Verfahren zur Darstellung des Aluminiums zu verbessern und dessen Eigenschaften zu studieren. Ich glaube durchaus nicht, daß man daraus, wie es Goldschmidt tut, schließen darf, daß Oersted eine Wiederholung seiner eigenen Versuche mißlungen sei. Nach dem Jahre 1825 hat Oersted kaum später mit Aluminium gearbeitet.

Außerdem sei noch hervorgehoben, daß Wöhler in der soeben erwähnten Arbeit betont, daß er nicht sagen will, es glücke nach Oersteds Methode nicht, das Aluminium zu reduzieren. Er wünscht also nicht zu schreiben, daß Oersted selbst das Aluminium nicht in den Händen gehabt habe.

Nur in einem Privatbrief an Berzelius (Briefwechsel, Bd. 1, S. 196—197) schreibt Wöhler: „Was

4) Daß Aluminium mit Quecksilber kein festes Amalgam bildet, sondern nur in Quecksilber etwas löslich ist, hat Fogh in einer anderen Arbeit nachgewiesen (Kgl. Danske Videnskabernes Selskab Mat.-fys. Medd. 3, Nr. 15 [1921]).

Oersted für einen Aluminiumklumpen hielt, ist ganz gewiß nichts anderes gewesen als ein aluminiumhaltiges Kalium.“

Die Arbeit von Fogh sowie auch die Toussaint zeigt, daß diese Behauptung von Wöhler ohne Berechtigung gewesen ist.

Durch Wöhlers Bemerkung in seinem Brief und wohl auch durch Wöhlers Angabe, daß Aluminium nicht schmelzbar ist bei einer Hitze, wobei Gusseisen schmilzt, ist Berzelius zu der Überzeugung gekommen, daß Oersteds Metall, das in einer Glaskugel geschmolzen erhalten wurde, nicht reines Aluminium gewesen ist.

Er nennt deshalb in den späteren Auflagen von seinem Lehrbuch Wöhler als den eigentlichen Entdecker des Aluminiummetalls, indem er Oersteds Versuche als „nur unvollständig geglückt“ erwähnt. Von seinem überall benutzten Lehrbuch ist diese Auffassung, wie leicht verständlich, in die ganze chemische Welt hineingedrungen.

Unmöglich ist es nicht, daß auch Oersted selber durch Wöhlers Angabe über die Unschmelzbarkeit des Aluminiums unsicher geworden ist.

Wir wissen aber jetzt, daß Aluminium schon bei 658° schmilzt.

Nur durch Wöhlers wenig sorgfältige Nachprüfung von Oersteds Verfahren und wohl auch durch seine unrichtige Angabe der Unschmelzbarkeit des Aluminiums ist es dazu gekommen, daß Wöhler als der eigentliche Entdecker des Aluminiums fast 100 Jahre lang gegolten hat.

Es ist nicht zu früh, Oersted in dem 100. Jahre nach der Ausführung seiner Arbeit wieder an seinen Platz als den ersten Darsteller des Aluminiums einzusetzen.

[A. 245.]

## Über das komplexchemische Verhalten des Berylliums.

Von Dr. R. FRICKE.

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

(Eingeag. 4. Sept. 1925.)

Unter den Elementen nimmt das Beryllium mit seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften in vieler Beziehung eine Sonderstellung ein. Dies führt man sich am besten unter Betrachtung des periodischen Systems der Elemente vor Augen.

Nr. der Periode u. Zahl der Elemente	Reihe	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII		Gruppe VIII		O
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
I	1	1 H																2 He
2=2×1 <sup>2</sup>	2	1.008																4.00
II	2	3 Li		4 Be		5 B		6 C		7 N		8 O		9 F				10 Ne
8=2×2 <sup>2</sup>		6.94		9.02		10.82		12.00		14.008		16.000		19.00				20.2
III	3	11 Na		12 Mg		13 Al		14 Si		15 P		16 S		17 Cl				18 Ar
8=2×2 <sup>2</sup>		23.00		24.32		26.97		28.06		31.04		32.07		35.46				39.88
IV	4	19 K		20 Ca		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe 27 Co 28 Ni		
18=2×3 <sup>2</sup>		39.10		40.07		45.10		48.1		51.0		52.0		54.93		55.84 58.97 58.68		36 Kr 82.9
	5		29 Cu		30 Zn		31 Ga		32 Ge		33 As		34 Se		35 Br			54 X 130.2
			63.57		65.37		69.72		72.5		74.96		79.2		79.92			
V	6	37 Rb		38 Sr		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 —		44 Ru 45 Rh 46 Pd		
18=2×3 <sup>2</sup>		85.5		87.6		88.95		91.2		93.5		96.0				101.7 102.9 106.7		
	7		47 Ag		48 Cd		49 In		50 Sn		51 Sb		52 Te		53 J			
			107.88		112.4		114.8		118.7		121.8		127.5		126.92			
VI	8	55 Cs		56 Ba		57 La				73 Ta		74 W		75 —		76 Os 77 Ir 78 Pt		
32=2×4 <sup>2</sup>		132.8		137.4		138.9				181.5		184.0				190.9 193.1 195.2		
	9					58—71		72 Hf										
						Selten. Erden		180.8 <sup>1)</sup>										
	10		79 Au		80 Hg		81 Tl		82 Pb		83 Bi		84 Po		85 —			86 Em (222)
			197.2		200.6		204.4		807.2		209.0		(210.0)					
VII	11	87 —		88 Ra		89 Ac		90 Th		91 Pa		92 U						
				226.0		(226)		232.1		(230)		238.2						
				58 Ce	59 Pr	60 Nd	61	62 Sm	63 Eu	f4 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Cp	
				140.2	140.9	144.3	—	150.4	152.0	157.3	159.2	162.5	163.5	167.7	169.4	173.5	175.0	

Fig. 1.

In der ersten 8ter-Periode ist Beryllium neben Lithium das einzige Element von metallischem Charakter, d. h. es ist das Metall mit der zweitkleinsten Ordnungszahl. Von seinem noch leichteren metallischen Nachbar unterscheidet es sich aber wesentlich, z. B. durch die zweifache Ladung seiner Kationen und durch sein viel kleineres Atomvolumen. Beryllium hat unter sämtlichen Metallen das kleinste Atomvolumen (kleinere Atomvolumina haben nur noch die beiden Nichtmetalle Bor und Kohlenstoff) und bildet sicher das kleinste aller metallischen Kationen.

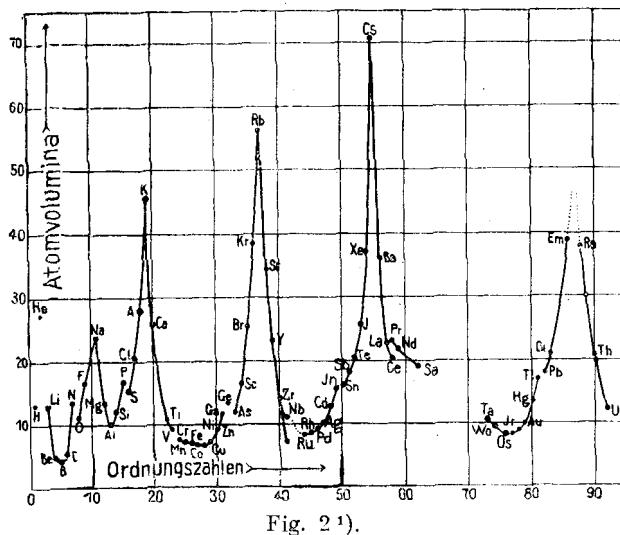


Fig. 2 1.

Den Atomvolumina gehen aber noch andere Eigenschaften der Elemente symbat. Besonders hinweisen möchte ich hier z. B. auf die Symbasie der Atomwärmen bei tiefen Temperaturen mit den Atomvolumina, wie sie

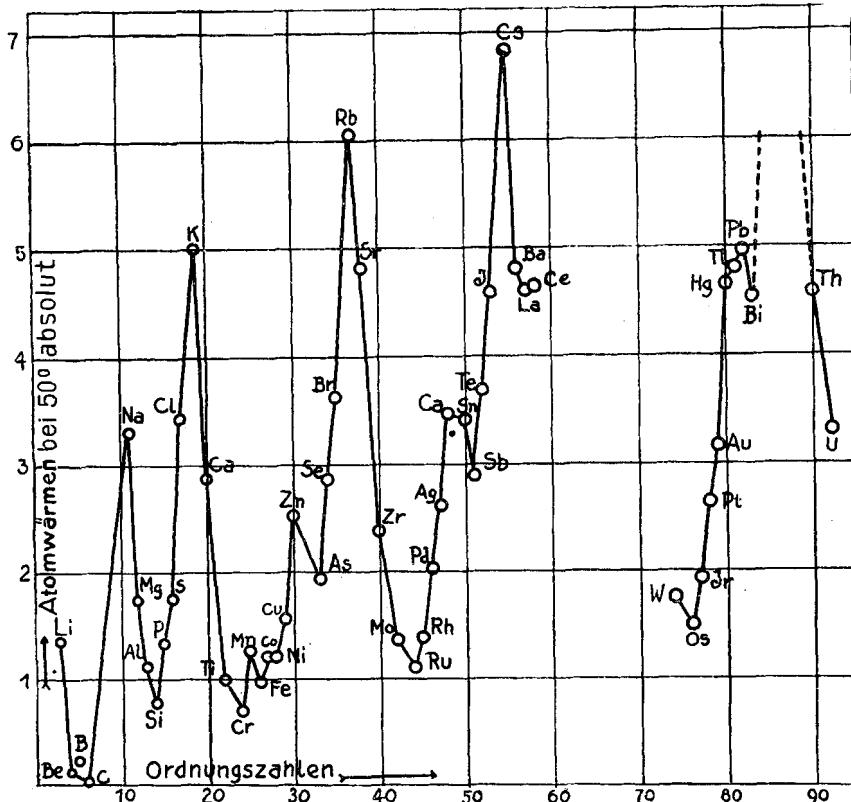


Fig. 3.

<sup>1)</sup> In diese Kurve ist für C das aus der Dichte des Graphits folgende Atomvolumen eingesetzt. Nach der Dichte des Diamanten liegt das Atomvolumen von C unter dem von B.

besonders schön hervorgeht aus einer von Dewar<sup>2)</sup> gegebenen Zusammenstellung von Atomwärmen bei 50° absolut.

Das Beryllium besitzt auch sonst von allen Metallen bei weitem die kleinste Atomwärme, so daß wir es im übertragenen Sinne den „Diamant“ unter den Metallen nennen können (auch bezüglich des Atomvolumens).

Im übrigen sind die physikalischen Eigenschaften des Berylliums, soweit bisher überhaupt bekannt, sicher alle nicht an reinem Metall bestimmt, da dessen Darstellung bislang offenbar noch nicht gelungen ist<sup>2a)</sup>.

Wie nach den physikalischen Eigenschaften zu erwarten, nimmt das Beryllium auch in chemischer Beziehung eine gewisse Sonderstellung ein. So ist es in seiner Horizontalreihe des periodischen Systems zwischen den Bildner eines salzartigen Hydrides, Lithium, und die Bildner gasförmiger Hydride (vom Bor an) eingeschoben, während es selber keine stabile Verbindung mit Wasserstoff eingeht. Die beiden Außen elektronen des Berylliums sind also offenbar bei dessen geringem Atomvolumen elektrostatisch schon zu fest an den Atomrumpf gebunden, um Wasserstoff anionisch an das Berylliumkation fesseln zu können, während anderseits das positive elektrische Feld um das Beryllium herum noch zu schwach ist, um die Elektronen des Wasserstoffs am Beryllium zu gasförmigen (homöopolaren) Hydriden zu binden.

(Die im periodischen System vom Beryllium aus nach rechts hin zunehmende Kernladung bewirkt in steigendem Maße letztere Fähigkeit. Voll vorhanden ist sie vom Kohlenstoff an, während sie beim Bor noch unvollkommen entwickelt ist, da dieses sonst das gasförmige Hydrid  $BH_3$  zu bilden imstande sein müßte und seine in den Boranen anscheinend vorhandene 5-Wertigkeit nicht derart versteckt auftreten würde.)

In engem Zusammenhang hiermit stehen andere chemische Eigenschaften des Berylliums, wie z. B. die nur schwache Basizität seines Hydroxydes und der nicht mehr voll ausgebildete Ionengittercharakter seines Chlorides<sup>3)</sup>. Im Zusammenhang hiermit steht aber auch das komplexchemische Verhalten des Berylliums, über das ich heute einiges mitteilen möchte:

Das komplexchemische Verhalten des Berylliums ist bisher noch relativ wenig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen<sup>4)</sup>. Immerhin sind in dieser Richtung schon eine Reihe von interessanten Tatsachen bekannt, so z. B. die Fähigkeit des Berylliums, leicht innerkomplexe Salze zu bilden<sup>5)</sup>, die große Festigkeit der Bindung des Kristallwassers in seinen Salzen vor allem in  $BeCl_2 \cdot 4 H_2O$ <sup>6)</sup>,

<sup>2)</sup> J. Dewar, Proc. Royal Soc. London 89 A, 158–169 [1913].

<sup>2a)</sup> A. Stock, Praetorius und Priesch haben gerade diese Aufgabe gelöst. (B. 58, 1571 [1925]).

<sup>3)</sup> Vgl. das bei Fricke u. Ruschhaupt, Z. anorg. u. allg. Ch. 146, 104 [1925] hierzu Gesagte.

<sup>4)</sup> Vgl. l. c. S. 105.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Rosenheim u. Lehmann, Lieb. Ann. 440, 153 [1924].

<sup>6)</sup> Mieleitner u. Steinmetz, Z. anorg. Ch. 80, 73 [1913]; F. Krauß u. H. Gerlach, Z. anorg. u. allg. Ch. 140, 61 [1924]. In allerjüngster Zeit haben W. Biltz und C. Messerknecht die Berylliumhalogenid-ammoniakate sorgfältig untersucht (Z. anorg. u. allg. Ch. 148, 157 [1925]). Sie fanden besonders große Bildungswärmen und Beständigkeiten.

der eigenartige Bau seiner „basischen“ fettsauren Salze<sup>6a)</sup> usw.

Weiter folgt aus rein theoretischen Überlegungen, daß Beryllium ein guter Komplexbildner sein müßte, wenigstens in allen einigermaßen heteropolar gebauten Verbindungen, d. h. in solchen, die das Berylliumion als von den Außenelektronen mehr oder weniger getrennten Baustein enthalten<sup>7)</sup>). Für das Berylliumion ist eine besonders gute Anlagerungsmöglichkeit von negativ geladenen Ionen (oder Gruppen) oder von Dipolen zu erwarten, da es bei doppelter Ladung ein besonders kleines Ionenvolum, sowie Heliumtypus besitzt. Durch das besonders kleine Ionenvolum wird eine besonders große Annäherung und damit eine besonders feste elektrostatische Bindung der Addenden an die in den Mittelpunkt des Ions fingierte Ladung ermöglicht. Dieser Effekt muß noch wesentlich verstärkt werden durch den Heliumtypus des Berylliumions (besonders geringes „Abstoßungspotential“ nach Born<sup>7a)</sup>). Beryllium müßte also hiernach zum mindesten ein wesentlich besserer Komplexbildner sein, als die übrigen Erdalkalien.

Immerhin erwies sich die Bindung der Cl-Ionen im  $\text{BeCl}_2$  anscheinend noch locker genug (d. h. auch: der Bau des  $\text{BeCl}_2$  noch heteropolar genug), um die Gewinnung von Einlagerungsverbindungen, soweit man von solchen im festen Zustande überhaupt reden kann (vgl. dazu unten), zuzulassen, während vom Chlorid des Bors, welches bei sonst zum Beryllium analogen Verhältnissen noch kleineres „Ionen“-Volum und noch größere „Ionen“-Ladung besitzt, meines Wissens bisher nur Anlagerungsverbindungen hergestellt werden könnten. Dementsprechend besitzt auch das  $\text{BCl}_3$  schon einen viel stärker homöopolaren Charakter: Es bildet, worauf seine fehlende Leitfähigkeit und sein niedriger Schmelzpunkt hindeuten, in festem Zustande ein Molekülgitter<sup>8)</sup>.

In Übereinstimmung mit solchen Überlegungen und mit den durch Fajans<sup>9)</sup> entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Ionenhydratation (resp. -solvatation), konnten wir denn auch bestätigen, daß das Berylliumion von allen (metallischen) zweiseitigen Kationen in wässriger Lösung am ausgesprochensten die Erscheinungen verursacht, die man bisher allgemein auf eine Wasserbeladung der gelösten Stoffe zurückführt<sup>10)</sup>.

Wir versuchten nun, das komplexchemische Verhalten des Berylliums dadurch weiter kennenzulernen, daß wir eine größere Reihe von bei Zimmertemperatur koordinativ gesättigten (neben einigen ungesättigten) Komplexverbindungen des Berylliums mit allen möglichen Nichtelektrolyten herstellten, und zwar verwandten wir hierbei zum großen Teil wegen der bequemen Variationsfähigkeit organische Addenden.

Zunächst schien die Gewinnung derartiger Komplexe sehr schwierig zu sein. Bald aber stellte sich heraus, daß diese Schwierigkeiten nur bei Anwesenheit von Wasser vorhanden waren. Dies lagert sich infolge des relativ hohen Dipolmomentes seiner Moleküle derart leicht und energisch an das Berylliumion an, daß andere Nichtelektrolyte dadurch davon verdrängt werden.

Hielt man aber das Wasser fern, so zeigte Beryllium entsprechend unsrern Ausgangsüberlegungen eine gerade-

<sup>6a)</sup> Vgl. W. H. Bragg, Nature 111, 532 [1923]. J. Meyer und E. Mantel, Z. anorg. u. allg. Ch. 123, 43 [1922] u. a.

<sup>7)</sup> d. h. also auch noch in Verbindungen mit rel. stark deformierten (Fajans) Anionen.

<sup>7a)</sup> Berechnet aus der Gitterenergie der Lithiumhalogenide.

<sup>8)</sup> W. Biltz, Z. physik. Ch. 100, 52 [1922].

<sup>9)</sup> K. Fajans, Naturwissenschaften 9, 729 [1921].

<sup>10)</sup> Fricke u. Schützdecker, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 131, 130 [1923].

zu erstaunliche Additionsfähigkeit, indem trocknes  $\text{BeCl}_2$  sich zu gut definierten (kristallisierten) und in zugestopften Gefäßen bei Zimmertemperatur stabilen Komplexen ohne weiteres auch mit solchen Stoffen vereinigte, die sonst nur schlecht an metallische Zentralatome angelagert werden, wie z. B. Aceton, Benzol, Äther und anderen<sup>11)</sup>). Auch bei Zimmertemperatur stabile Körper mit offenbar koordinativer zweiter Sphäre konnten gefaßt werden.

Auf die wechselnde Technik der Gewinnung dieser Stoffe brauche ich hier nur wenig einzugehen, da sie für die meisten der zu besprechenden Körper (nebst den Analysen) schon andernorts ausführlich beschrieben ist<sup>11a)</sup>.

Zunächst wurde eine größere Zahl von Komplexen mit nur zwei Addenden gewonnen. Die bisher dargestellten sind:

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3$                 | 7. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ <sup>12)</sup>              |
| 2. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$                     | 8. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ <sup>13)</sup> |
| 3. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$            | 9. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$                          |
| 4. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ | 10. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6^{\text{H}}$               |
| 5. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$            | 11. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$                         |
| 6. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$             | 12. $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{CH}_3$ (o)          |

Von anderen Addenden wurden vier aufgenommen:

- |   |
|---|
| 13. $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ <sup>14)</sup>                                |
| 14. $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{NH}_2$                                    |
| 15. $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{H}_2$ <sup>14a)</sup> |

Es ist möglich, daß in beiden Verbindungstypen Beryllium die dafür anderweitig schon bekannte Koordinationszahl 4 besitzt, so daß bei den ersten 12 Verbindungen das Chlorion sich mit in erster Sphäre befindet und nur bei den drei zuletzt genannten in zweiter. Die in den ersten 12 Verbindungen vorhandenen Addenden wären danach also nicht in der Lage, das Chlorion in die zweite Sphäre zu verdrängen, so daß wir es hier mit reinen Anlagerungsverbindungen zu tun hätten. Doch sei hervorgehoben, daß für die Übertragung dieser, ursprünglich an Verhältnissen bei gelösten Stoffen entwickelten Vorstellungen auf unsere festen Körper Voraussetzung ist, daß  $\text{BeCl}_2$  kein ausgesprochenes Ionen-

<sup>11)</sup> Aluminium- und Magnesiumhalogenide zeigen bekanntlich ein ähnliches Verhalten. Doch sind die Affinitäten der Magnesiumhalogenidkomplexe sicher wesentlich kleiner, als die der entsprechenden Berylliumverbindungen, da der Übergang von der ersten zur zweiten 8-ter-Periode des Periodischen Systems mit einem Ansteigen der Ionenradien (Grimm) und hier mit einem Verschwinden des Heliumtypus der Ionen verknüpft ist. Mit der Zunahme des Ionenradius hängt auch zusammen, daß bei Mg im Gegensatz zu Be die Koordinationszahl 6 die vorherrschende ist.

Al ist wegen seiner dreifachen Ionenladung mit Be und Mg nicht ohne weiteres vergleichbar. Hier gibt es wieder viel Anlagerungsverbindungen der Koordinationszahl 4.

<sup>11a)</sup> Fricke u. Ruschhaupt, Z. anorg. u. allg. Ch. 146, 106 [1925]; Fricke u. Haversdorff, l. c. 121. Verwandte Methoden waren: Umkristallisieren des  $\text{BeCl}_2$  aus flüssigen Addenden, Überleiten gasförmiger Addenden, Umsetzungen verschiedenster Art in ätherischer und anderer Lösung usw.

<sup>12)</sup> Dieselbe Verbindung, aber mit 1 Kristallwasser, hat schon Renz (Z. anorg. Ch. 36, 106 [1903]) erhalten. Wir vermochten aber seine Darstellung dieses Körpers nicht zu reproduzieren.

<sup>13)</sup> Diese Verbindung war schon bekannt. Vgl. A. Törrberg, Svensk. Vetensk. Akad. Handl. 12, Nr. 5 [1873].

<sup>14)</sup> Für diese Verbindung gilt dasselbe. Vgl. Mieleitner u. Steinmetz l. c.

<sup>14a)</sup> Inzwischen wurde durch cand. chem. O. Rode auch noch die Verbindung  $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{HCN}$  hergestellt, weiter  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{CN}$  (p) und  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_7\text{CN}$  (o).

gitter mehr bildet, sondern sich wenigstens schon etwas in seinem Charakter dem eines Molekülgitters nähert. Mit einer solchen Annahme stehen aber die leichte Sublimierbarkeit, die Kristallform und die schlechte elektrische Leitfähigkeit des  $\text{BeCl}_2$  in geschmolzenem Zustande in Übereinstimmung<sup>15)</sup>.

Neben der Koordinationszahl 4 ist aber anscheinend unter besonderen Bedingungen auch die Koordinationszahl 6 am Beryllium möglich, und zwar bei Einlagerung von koordinativ zweiwertigen Addenden, deren beide sich anlagernde Stellen sehr dicht beieinanderliegen. Folgende von uns hergestellten Stoffe könnten zwangsläufig in dieser Weise gedeutet werden.

16.  $\text{BeCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_2\text{NH}_2$
17.  $\text{BeCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
18.  $2 \text{BeCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
19.  $\text{BeCl}_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$

Diese Körper wurden alle gewonnen durch Zusammensetzen ätherischer Lösungen von  $\text{BeCl}_2$  und dem jeweiligen Addenden. Für die Herstellung von 17 wurden  $1\frac{1}{2}$  Mol Hydrazinhydrat pro 1 Mol  $\text{BeCl}_2$  verwandt, für 18  $2\frac{1}{2}$  Mol und für 16 3 Mol wasserfreies Hydrazin. Alle drei Körper fielen sofort nach dem Zusammensetzen der Lösungen als weiße, pulvrige, in Äther sehr schwer lösliche Niederschläge aus. Verwandte man mehr als 3 Mol wasserfreies Hydrazin pro 1 Mol  $\text{BeCl}_2$ , so erhielt man zuerst ebenfalls einen weißen pulvigen Niederschlag, der aber bald schon unter der Lösung eine unerfreuliche gelartige Konsistenz annahm. Diese klebrig-plastischen Massen enthielten, je nach den verwandten Hydrazinmengen wechselnd, mehr Stickstoff, als der Verbindung 16 entspricht, und waren gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. Sie stellten sicher keine definierten Verbindungen vor.

Das Wasser in 18 und das über das angewandte Hydrazinhydrat überschüssige Wasser in 17 stammen offenbar von einer stets zu beobachtenden geringen Reaktion des Hydrazins mit kleinen Mengen von Superoxyden, die der Äther noch enthielt, trotzdem er stets nur in frisch destilliertem Zustande (und natürlich stets gut über frischem Natrium getrocknet) verwandt wurde. Diese kleinen Superoxydmengen wurden merklich, weil wegen der geringen Löslichkeit des Hydrazins in Äther relativ große Äthermengen verwandt werden mußten.

Die Körper 17 und 18 sind wohl nur Gemische von 16 und  $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Gegen die Deutung von 19 als Verbindung der Koordinationszahl 6 lassen sich Einwände erheben: Phenylhydrazin kann koordinativ einwertig auftreten, wie man z. B. an dem Vorhandensein der offenbar gut definierten Verbindung  $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ <sup>16)</sup> erkennt, weiter auch an der von uns ebenfalls hergestellten Verbindung  $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$  (15). Gerade die Gewinnung dieses Körpers läßt die Vermutung aufkommen, daß 19 nicht koordinativ gesättigt sei.

Hiergegen ist folgendes zu sagen: Verbindung 19 fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen beider Bestandteile sofort als sehr schwer löslicher, pulvriger, weißer (an der Luft sich bräunender) Niederschlag aus, und zwar sowohl bei Verwendung von 3, als auch von 4 Mol Phenylhydrazin auf 1 Mol  $\text{BeCl}_2$ . Will man dagegen Verbindung 15 gewinnen, so muß man einen großen Überschuß von Phenylhydrazin (z. B. 20 Mol in konzentrierter ätherischer Lösung) verwenden. In diesem Überschuß löst sich die zuerst ausfallende Verbindung 19

<sup>15)</sup> Vgl. auch Fricke u. Ruschhaupt I. c. S. 104.

<sup>16)</sup> B. N. Menschutkin, Z. anorg. Ch. 52, 161 [1907].

wieder auf, um darauf langsam mit einem Molekül Phenylhydrazin mehr beladen auszukristallisieren.

Die definitive Entscheidung der Frage des Baues dieser Stoffe kann vielleicht eine Spaltung (resp. Umlagerung) in Raumisomere bringen. Wenn die oben entwickelte Auffassung, daß das Beryllium in diesen Verbindungen die Koordinationszahl 6 besitzt, richtig ist, so muß Verbindung 16 aus zwei optischen Antipoden bestehen, Verbindung 19 sogar in 4 Raumisomeren möglich sein, von denen je zwei optische Antipoden wären.

Wesentlich anders, als die bisher besprochenen sind folgende beiden von uns hergestellten Verbindungen zu deuten:

20.  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 4 \text{C}_6\text{H}_6$
21.  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 4 \text{CH}_3\text{COCH}_3$

Von diesen wurde die erste in schönen Kristallnadelchen, die zweite als pulvriges, in Aceton schwer lösliches Präparat gewonnen<sup>17)</sup>. Da offenbar weder Aceton, noch Benzol in der Lage sind, das Chlorion des  $\text{BeCl}_2$  in die zweite Sphäre zu verdrängen (zu der Anwendung dieser Vorstellung auf unsere festen Körper vgl. oben!), so ist man schon zu der Annahme genötigt, daß hier in der ersten Sphäre neben den beiden Chlorionen 2 Aceton, resp. 2 Ammoniak sitzen und die 4 Benzol, resp. 4 Aceton in einer zweiten koordinativen Sphäre um jene herum. Denn zur Annahme der Koordinationszahl 8 beim Beryllium<sup>17a)</sup>, zudem solchen, doch z. T. relativ recht großen Addenden gegenüber, fehlt mindestens zur Zeit jede Berechtigung. Auch ist die Ausbildung koordinativer zweiter Sphären offenbar nichts so Ungewöhnliches<sup>18)</sup>. Den augenscheinlichsten Beweis für das Vorkommen und die Beständigkeit dieser hat uns W. Biltz an Hand seiner Valenzisobaren für Lithiumhalogenidammoniakate erbracht<sup>19)</sup>.

Das Auffällige an unseren beiden Verbindungen ist ihre vollkommene Beständigkeit bei Zimmertemperatur (d. h. ihr Nichtzerfließen bei Fernhaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ ), eine Eigenschaft, die offenbar zurückzuführen ist auf die eingangs besprochenen günstigen Eigenschaften des Berylliums als Zentralatom.

Durch Aufnahme von Abbau- (resp. Aufbau-)isothermen gedenken wir den Bau dieses Verbindungstyps weiter klarzustellen.

Ziehen wir das Fazit aus den besprochenen Untersuchungen, so können wir wohl sagen, daß sich unsere Ausgangsüberlegungen und -erwartungen bestätigt haben, und daß Beryllium in der Tat ein sehr leistungsfähiger Komplexbildner ist.

Wegen aller weiteren Einzelheiten und der Analysenzahlen, derjenigen Körper, welche hier erstmalig publiziert sind, möchte ich auf eine demnächst in der Z. anorg. u. allg. Ch. erscheinende ausführliche Publikation hinweisen<sup>20)</sup>.

<sup>17)</sup> Fricke u. Ruschhaupt I. c. S. 114 ff.; Fricke u. Haversdorff I. c. S. 127 ff. Benzol allein wird nicht an  $\text{BeCl}_2$  angelagert. Vorher muß das Aceton angelagert sein, das offenbar eine höhere Affinität zum Berylliumchlorid besitzt, als Benzol. Nur ersteres vermag infolgedessen die erste Aufweitung des  $\text{BeCl}_2$ -Gitters vorzunehmen (W. Biltz).

<sup>17a)</sup> n. b. für die erste Sphäre.

<sup>18)</sup> Vgl. A. Werner: „Neuere Anschauungen“, 3. Aufl. 1913 S. 203 ff. Als neueste Arbeit auf diesem Gebiet sei angeführt: F. Ephraim, Z. anorg. u. allg. Ch. 147, 24 [1925] (Festschrift A. Rosenheim u. R. J. Meyer).

<sup>19)</sup> W. Biltz, Z. f. Elektrochem. 29, 348 [1923].

<sup>20)</sup> Der am Schluß des Vortrages kurz besprochene Spaltungsversuch an einem vermutlich asymmetrischen Be-komplex soll zusammen mit anderen Spaltungsversuchen ebenfalls an anderer Stelle ausführlich besprochen werden.

Ich möchte nicht schließen, ohne meinen Mitarbeitern H a v e s t a d t und R u s c h h a u p t für ihre verständnisvolle und geschickte Hilfe bei den besprochenen Untersuchungen zu danken.

[A. 146.]

## Über die katalytische Ammoniakoxydation.

Von L. ANDRUSSOW.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 16. Dez. 1925.)

### I. Einleitung.

Über die katalytische Ammoniakoxydation zu Salpetersäure, die zurzeit eine außerordentlich wichtige Rolle in der Weltwirtschaft gewonnen hat, sind zahlreiche Untersuchungen, Patente und sonstige Vorschläge veröffentlicht. Trotzdem ist dieser chemische Prozeß bis jetzt weit von der Aufklärung entfernt. Die Kompliziertheit der Reaktionsvorgänge und die mannigfachen Einflüsse der zahlreichen Faktoren bewirken, daß nicht nur die exakte kinetische Berechnung, sondern auch die rein qualitative Aufstellung des Reaktionsschemas große Schwierigkeiten macht.

Die katalytische Verbrennung von Ammoniak zu Salpetersäure scheint zuerst 1839 von K u h l m a n n<sup>1)</sup> an Platin beobachtet worden zu sein; über diesen Gegenstand wurde später auch von S c h ö n b e i n<sup>2)</sup>, K r a u t<sup>3)</sup>, und W a r r e n<sup>4)</sup> berichtet. Jedoch erst durch die Arbeiten von O s t w a l d<sup>5)</sup> aus den Jahren 1900—1913 wurde die technische Bedeutung des Oxydationsver-

fahrens bekannt, und es erschienen zahlreiche Patente<sup>6)</sup> und Vorschläge, die sich auf die Apparaturenanordnung, verschiedene Kontaktsubstanzen, Vergiftungserscheinungen, Zusammensetzung und vorheriges Reinigen der Gase und andere Dinge beziehen.

Von den wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen sind folgende zu erwähnen:

- 7) Schmidt u. Böcker, B. 39, 1366 [1906].
  - 8) Reinders u. Cats, Chem. Weekbl. 9, 47 [1912].
  - 9) Meneghini, Gazz. Chim. Ital. 42, I, 126 [1912]; 43, I, 81 [1913].
  - 10) Wherheim, Dissertation, Darmstadt [1910].
  - 11) Kaiser, Ann. d. Chem. 29, 281.
  - 12) Wendriner, Z. ang. Ch. 23, 2097 [1910].
  - 13) Kochmann, Arb. a. d. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin, 1911, 318. D. R. P. 230 042 u. 271 517.
  - 14) Strutt, C. 82, II, 346 [1911].
  - 15) Smith, Proc. Chem. Soc. 22, 39 [1906].
  - 16) Orlow, C. 1908, II 1499.
  - 17) Andersen, Z. Elektroch. 1916, 441.
  - 18) Maxted, J. Soc. Chem. Ind. 36, 177 [1917].
  - 19) Wenger u. Urfer, Ann. Chem. anal. appl. 23, 97 [1918]; Z. ang. Ch. 31, 2, 395 [1918].
  - 20) Lilienroth, Chem. Met. Eng. 19, 287 [1918].
  - 21) Adam, J. Soc. Chem. Ind. 37, 337 [1918]; C. 90, II, 909 [1919].
  - 22) Perley, J. Ind. Eng. Chem. 12, 5, 119 [1920].
  - 23) Parson, J. Ind. Eng. Chem. 11, 541; C. 91, II, 128 [1920].
  - 24) Landis, The Chemical Eng. 27, 113 [1919].
  - 25) Neumann u. Rose, Z. ang. Ch. 33, 41 [1920].
  - 26) Baumann, Ch. Ztg. 44, 145 [1920].
  - 27) Hartmann, Dissertation, Hannover [1922].
  - 28) Spatzier, Dissertation, Hannover [1923].
  - 29) Decarriere, C. r. 177, 181; C. 94, III, 1062 [1923]; Bull. Soc. Chim. de France 4, 25, 489, 35, 48; 37, 412.
  - 30) Zawadzki u. Wolmer, Roczniki Chemii 2, 145 [1922]; C. 95, I, 1163 [1924].
- <sup>6)</sup> Zusammenstellung der Patentschriften findet sich bei Bräuer D'Ans, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie [1922] und B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie [1922], S. 484 und Ch. Ztg. 48, 821 und ff. [1924].

Fig. 1 (Tab. 1).

