

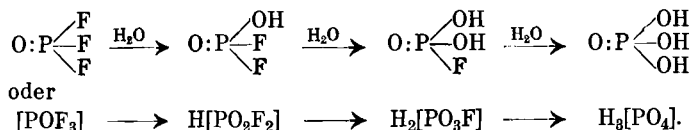
Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 11. Februar 1929.

Vorsitzender: Geh. Rat Prof. Dr. H. Thoms.

Dr. Willy Lange, Berlin: „Über Fluorophosphorsäuren.“

Wird Phosphoroxychlorid mit Wasser zusammengebracht, so entsteht in heftiger Reaktion Orthophosphorsäure und Chlorwasserstoff; Zwischenstufen, die durch nur teilweisen Ersatz der Chloratome durch Hydroxyl entstehen müßten, sind nicht zu fassen. Auch das gasförmige Phosphoroxylfluorid, POF_3 , setzt sich mit Wasser lebhaft um. Es wurde jedoch gefunden, daß das Endprodukt der Hydrolyse in der Orthophosphorsäure nicht momentan erreicht wird, sondern daß vielmehr unter günstigen Versuchsbedingungen die theoretisch zu erwartenden Zwischenstufen so langsam durchlaufen werden, daß sie bequem nachzuweisen sind. Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Phosphoroxylfluorid mit Wasser ist folgender:



Durch Neutralisieren der Lösung mit Alkali werden die beiden entstandenen Fluorosäuren durch Salzbildung vor weiterer Einwirkung des Wassers geschützt und gewissermaßen fixiert. Wird die Zersetzung des Fluoridgases von vornherein mit stark gekühlter, verdünnter Lauge vorgenommen, so bleibt die Zersetzung nach der Hydrolyse des ersten Fluoratoms stehen.

Die Untersuchung der beiden Fluorosäuren und ihrer Salze wurde durch Auffindung einer sehr einfachen Darstellungsmethode erleichtert. Erhitzt man nämlich Phosphorpentoxyd mit trockenem Ammoniumfluorid auf 135° , so erfolgt eine heftige Reaktion, die sich nach folgender Gleichung abspielt:



Es bilden sich also die Ammoniumsalze der Di- und der Monofluorophosphorsäure. Die Difluorophosphorsäure wird als Nitratsalz $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$, HPO_2F_2 isoliert, die Monofluorophosphorsäure nach der Ausfällung anwesender Phosphorsäureionen mit verdünnter Silbernitratlösung durch Zugabe festen Silbernitrats als $\text{Ag}_3\text{PO}_3\text{F}$. Doch können auch die Ammoniumsalze der beiden Säuren isoliert werden.

Die einbasische Difluorophosphorsäure gibt nur mit leichtlöslichen Salzen der organischen Stickstoffbasen Fällungen, von denen K. A. Hofmann und Mitarbeiter¹⁾ schwerlösliche Salze erhalten haben; aus konzentriertesten Lösungen fallen ferner noch das Kalium- und das Cäsiumsalz. Das PO_2F_2 -Ion zeigt also perchloratähnliche Eigenschaften, doch ist eine gewisse Entartung des ClO_4 -Typus nicht zu verkennen.

Untersuchungen von E. Wilke-Dörfurt und G. Balz²⁾ über die Borfluorwasserstoffsäure, HBF_4 , und Versuche von Willy Lange³⁾ über die Fluorsulfonsäure, HSO_3F , hatten eine weitgehende Ähnlichkeit der Verbindungen dieser Säuren mit den Perchloraten und Permanganaten ergeben. Ordnet man alle Säuren, die dem Perchlorattypus angehören, nach der Stellung ihrer Zentralatome im Periodischen System an, so zeigt die Zusammenstellung, daß solche Säuren aus der 3. bis

	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe
2. Periode .	HBF_4	—			
3. Periode .			HPO_2F_2	HSO_3F	HClO_4
4. Periode .					HMnO_4

7. Gruppe bekannt sind. Nur die 4. Gruppe zeigt eine Lücke. Es sind Versuche im Gange, diese durch Auffindung von Salzen der noch unbekannten Trifluorkohlensäure, HCOF_3 , zu schließen. Als Ausgangsmaterial dient das Kohlenstofftetrafluorid.

Wahrscheinlich tritt ein perchloratähnliches Verhalten immer auf, wenn die Anionen einwertiger starker Säuren Zentralatome besitzen, die bestimmten Volumenforderungen

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3146 [1906]; 43, 2624 [1910].

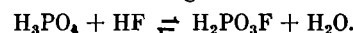
²⁾ Ebenda 60, 115 [1927]; Ztschr. anorgan. Chem. 159, 197 [1927].

³⁾ Ebenda 60, 962 [1927].

genügen und die koordinativ vierzählig sind; dabei sind als Liganden nur Fluor und Sauerstoff erlaubt. Die Wertigkeit des Zentralatoms ist insofern von Bedeutung, als nur Atome von der in der betreffenden Gruppe des Systems vorgeschriebenen höchsten Wertigkeit den geforderten kleinen Radius besitzen, der ca. 0,2 bis 0,35 Å betragen dürfte. Gleichgültig ist es, in welchem Verhältnis Fluor und Sauerstoff vorliegen, da beide ja dasselbe Volumen einnehmen; zudem ist dieses Verhältnis durch die Wertigkeit des Zentralatoms bedingt.

Hydrolysiert man die Difluorophosphorsäure oder ihre Salze in geeigneter Weise, so erhält man die zweibasische Monofluorophosphorsäure, deren zweites Wasserstoffatom nur schwach saure Eigenschaften zeigt. Hinsichtlich der Salzbildung besteht zwischen der Säure $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{F}]$ und der Schwefelsäure $\text{H}_2[\text{SO}_4]$ eine überraschende Ähnlichkeit. Von allen Kationen, die schwerlösliche Sulfate geben, existieren auch charakteristische monofluorophosphorsäure Salze, wobei die Löslichkeiten entsprechender Verbindungen in ähnlicher Größenordnung liegen. Alle anderen Kationen bilden leichtlösliche Salze, selbst wenn ihre Phosphate oder Fluoride schwerlöslich sind.

Interessant ist es, daß beim Zusammenbringen von wasserhaltiger Phosphorsäure und Flußsäure zwischen Phosphorsäure und Fluorwasserstoff einerseits und Monofluorophosphorsäure und Wasser andererseits sich innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonzentration ein Gleichgewicht herausbildet nach



Der Gleichgewichtsquotient k zeigt sich von der Menge des anwesenden Wassers stark abhängig. Eine Erhöhung der Wasserkonzentration hat eine starke Verminderung der Fluorosaurebildung zur Folge, und nicht übermäßig große Wassermengen verhindern die Bildung der Monofluorophosphorsäure vollständig.

Vor einigen Jahren fanden W. Traube und E. Reubke⁴⁾ bei der Untersuchung der von ihnen aufgefundenen Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ ähnliche Verhältnisse. Es wird nun mit Vorbehalt die Ansicht ausgesprochen, daß in beiden Fällen keine Ionenreaktionen vorliegen, sondern daß undissoziierte Moleküle reagieren, und daß die undissoziierten Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle befähigt sind, Wasser gegen Fluorwasserstoff auszutauschen. Durch die Schreibweise $\text{O}_3\text{S} \cdot \text{OH}_2 + \text{FH} \rightleftharpoons \text{O}_3\text{S} \cdot \text{FH} + \text{OH}_2$ soll angedeutet werden, daß in diesen undissoziierten Säuremolekülen eine gewisse Erhaltung der Wasser- und Fluorwasserstoffmoleküle angenommen wird. Auf diese Weise könnte man den ausschlaggebenden Einfluß des Wassers bei den beiden Gleichgewichtsreaktionen erklären, denn seine Anwesenheit ruft im Feinbau eines Teiles der Schwefelsäure- und Phosphorsäuremoleküle große Veränderungen hervor durch Salzbildung und damit verbundene elektrolitische Dissoziation. Die Ionen der Säuren aber sind unfähig, mit Fluorwasserstoff zu reagieren.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf wäßrige Flußsäure entsteht neben Di- und Monofluorophosphorsäure in sehr geringer Menge die komplexe Phosphorhexafluorwasserstoffsäure, HPF_6 . In gewisser Hinsicht zeigt diese perchloratähnliche Eigenschaften, denn sie gibt mit anorganischen Kationen keine schwerlöslichen Salze, sondern nur mit einigen organischen Basen, von denen auch schwerlösliche Perchlorate existieren. Zudem bildet sie anscheinend auch ein Nitrosylphosphorhexafluorid, $\text{NO} \cdot \text{PF}_6$.

Rheinische Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaft, Medizin und Technik.

Gegründet 1911.

Arbeitsbericht über das Jahr 1928¹⁾.

Im Jahre 1928 sind in 10 öffentlichen Sitzungen 23 fachgeschichtliche Vorträge in Bonn, Düsseldorf, Leverkusen und Köln vor zusammen 479 Hörern gehalten worden. Die einzelnen Vorträge dauerten 20 bis 60 Minuten und waren meist von Lichtbildern oder Vorlagen unterstützt. Auf die Aussprachen nach den Vorträgen wurde wie bisher Wert gelegt. Seit 1911

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1618 [1921].

²⁾ „Arbeitsbericht über 1927“ s. Ztschr. angew. Chem. 41, 235 f. [1928].

sind es 277 Vorträge gewesen, frühere Angaben werden hiermit verbessert. Der 15. größere „Sammelbericht“ geht in dem vorbereiteten „Jahrbuch“ der Gesellschaft auf. Auch im Berichtsjahr sind mehr oder weniger eingehende Vortragsauszüge in Fach- und Tagespresse erschienen.

Am 31. Dezember 1928 waren 631 Mitglieder. Der Gesamtvorstand bestand aus folgenden Herren: Vorsitzender und Schatzmeister P. Diergart, Chemiker in Bonn, ferner A. Dyroff, o. Prof. der Philosophie an der Universität Bonn, H. Fühner, o. Prof. der Pharmakologie an der Universität Bonn, E. Gallus, Augenarzt in Bonn, K. Schmitz, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Universität Bonn, F. Lejeune, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Universität Köln, F. Gartenschläger, Chemiker und Abteilungsvorstand der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, und W. Haberling, a. o. Prof. der Medizingeschichte an der Medizinischen Akademie zu Düsseldorf und Obermedizinalrat in Koblenz.

Es folgt nun das Wichtigste über die 10 Sitzungen mit 9 naturwissenschaftlichen, 7 medizinischen und 7 technischen Vorträgen des Jahres 1928.

108. Sitzung, Düsseldorf, Salvatorhaus, gemeinsam mit dem Naturwissenschaftlichen Verein daselbst, 31. Januar, 50 Teilnehmer. Vorsitz Gg. Aulmann, Düsseldorf. 1. Harvey-Vorlesung der Gesellschaft: P. Engelen, Düsseldorf: „Blutkreislauf-Forschung zu Harveys Zeiten (1628) und heute.“ (L.)²⁾

109. Sitzung, Bonn, Pharmakolog. Institut der Universität, zusammen mit der Ortsgruppe Bonn des „Bundes deutscher Ärztinnen“, 15. Februar, 28 Teilnehmer. Vorsitz P. D.). Karl Schmitz, Bonn: „John Hunters Verdienste um die experimentelle Pathologie, Chirurgie und Zahnheilkunde, anlässlich seines vorgestrigen 200. Geburtstages.“ — Selma Meyer, Düsseldorf: „Dr. Franziska Tiburtius, die erste deutsche Ärztin 1843 bis 1927.“ (L.)

110. Sitzung, Bonn, Physiologisches Institut der Universität in Verbindung mit der „Medizinischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde“ und der Bonner „Anthropolog. Gesellschaft“, anschließend 10. Hauptversammlung der Gesellschaft, 28. Februar, 28 Hörer. Vorsitz: P. D., dann Ulr. Ebbecke, Bonn. 2. Harvey-Vorlesung: K. Schmitz, Bonn: „Die Entdeckung des Blutkreislaufs durch William Harvey 1628, ein dreihundertjähriges Jubiläum.“ (L. und 4 größere handgezeichnete Tafeln.)

111. Sitzung, Düsseldorf, Vortragssaal der Firma Ed. Liesegang, 31. März, 27 Hörer. Vorsitz: P. D. Johann-Beckmann-Vorlesung (1739—1811). O. Vogel, Düsseldorf: „Der Goldschatz von Heegermühle bei Eberswalde und die Goldfunde von Mykenä, ein Beitrag zur Technologie der Alten.“ (L. und Nachbildungen.) — R. Hennig, Düsseldorf: „Neun unbekannte mittelalterliche Flugversuche (9. bis 16. Jahrhundert).“ — H. Dickmann, Düsseldorf: „Die Geschichte der Entphosphorungsverfahren bei der Stahlbereitung, anlässlich des ersten Auftretens von Sidney Gilchrist Thomas vor fünfzig Jahren.“ — Derselbe: „A. v. Wallenhofens Apparat zur magnetischen Härteprüfung des Stahles vom Jahre 1863.“ (L.)

112. Sitzung, Bonn, Botanisches Institut der Universität, 10. Mai, 35 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. Linné-Gedächtnissitzung. M. Möbius, Frankfurt a. M.: „Die Bedeutung Linnés für die Botanik und Zoologie in heutiger Beurteilung.“ (Mit L.-Bildnissen und Vorlagen.) — W. Haberling, Koblenz-Düsseldorf: „Linné, der Arzt.“ (L.)

113. Sitzung, Köln, Hörsaal 8 der Universität, zusammen mit dem „Rheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker“, 12. Mai, 130 Hörer. Vorsitz: H. Mettengang, Wahn. P. D.: „Justus Liebig's Sendung, aus Anlaß seines Geburtstages heute vor 125 Jahren.“ — H. Fincke, Köln: „Die Kakaoerzeugnisse und ihre Herstellung, unter besonderer Berücksichtigung ihrer geschichtlichen Entwicklung.“ (Vorlagen, L. und Ausstellungsproben.)

114. Sitzung, Düsseldorf, Forschungsinstitut des „Vereins deutscher Eisenportlandzement-Werke“, 30. Juni, 22 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. Johann-Nepomuk-Fuchs-Vorlesung (1774—1856). A. Guttmann, Düsseldorf: „Die Baustoffe aus Hochofenschlacke, Entwicklung und Ausblick.“ (L., Vorlagen und Film.)

²⁾ L. bedeutet Lichtbilder.

³⁾ P. D. bedeutet „Paul Diergart, Bonn“.

— O. Vogel, Düsseldorf: „Über zwei ältere Planetarien.“ (L.) — Besichtigung der Apparate zur Baustoffprüfung des Instituts.

115. Sitzung, Leverkusen, Vortragssaal der I. G. Farbenindustrie A.-G., 26. November, etwa 100 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. P. D., Bonn: „Ansprache zum heutigen 75. Geburtstage unseres Ehrenmitgliedes Karl Sudhoff, Leipzig.“ (L. und Vorlagen.) — Jul. Ruska, Berlin: „Aufgaben der Chemiegeschichte, mit Berücksichtigung der chemischen Praxis.“ (Vorlagen.)

116. Sitzung, Düsseldorf, Vortragssaal der Firma Ed. Liesegang, 28. November, 14 Hörer. Vorsitz: P. D. Johannes Herting, Düsseldorf-Grafenberg: „Charakteristik Max Jacobis, des ersten Direktors der ersten rheinischen Irrenanstalt Siegburg.“ — P. Diergart, Bonn, und H. Fincke, Köln: „Alte und neue Paracelsus-Holzschnitte“ (18 alte und 2 neue). — H. Fincke, Köln: „Der Begriff Nahrungs- und Genussmittel im Schrifttum des 19. und 20. Jahrhunderts.“ — F. P. Liesegang, Düsseldorf: „Die Entwicklung der kinematographischen Aufnahme- und Wiedergabetechnik, eine Parallele.“ (L.) — P. Diergart, Bonn: „Das aes caldarium in Plinius' N. H. (Edidit Mayhoff) Liber 34, 94.“ (Erläuterung des im Lichtbild vorgeführten Urtextes.)

117. Sitzung, Bonn, Institut für Pflanzenkrankheiten an der Landwirtschaftlichen Hochschule, 30. November, 45 Teilnehmer. Vorsitz: P. D. E. Schaffnit, Bonn: „Die Pflanzenpathologie im Altertum, Mittelalter und in der Neuzeit, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse in Deutschland.“ (L.) — Besichtigung des Instituts.

Der eingangs benannte Vorstand ist für 1929 einstimmig wiedergewählt worden; für die Mitglieder in Frankfurt a. M., Höchst und Umgebung wurde als Obmann Dr. R. Koch, a. o. Prof. für Medizingeschichte an der Universität in Frankfurt a. M., hinzugewählt.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutscher Braunkohlen-Industrie-Verein e. V.

Achte technische Tagung des mitteldeutschen Braunkohlenbergbaus am Freitag, dem 12. April, und Sonnabend, dem 13. April 1929, in Berlin, Bellevuestr. 15, im Plenarsaal des Vorläufigen Reichswirtschaftsrates.

Freitag, den 12. April 1929. 9.30 Uhr: Eröffnung der Tagung durch den Vorsitzenden des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins, Generaldirektor Dr.-Ing. E. h. Piatscheck. — 10 Uhr: Direktor Peucker, Berlin: „Die Braunkohle in der Elektrowirtschaft Deutschlands unter besonderer Berücksichtigung der Entwicklung der Wärmewirtschaft in Braunkohlenkraftwerken.“ — 11.30 Uhr: Oberbaurat Zeuner, Dresden: „Herstellung und Verwendung von Braunkohlenstaub im Großkraftwerk Böhlen.“ — 3.30 Uhr: Ober-Ing. Frerichs, Halle (Saale): „Die Entwicklung der Brikettpressen unter besonderer Berücksichtigung der neueren Bauarten.“ — 7.30 Uhr: Abendessen im Kaisersaal des Restaurants „Zoologischer Garten“.

Sonnabend, den 13. April 1929. 9.30 Uhr: Güterdirektor Mampel, Halle (Saale): „Wiedernutzbarmachung abgebauter Tagebauflächen.“ — 10.30 Uhr: Dr.-Ing. Gold, Borna (Bez. Leipzig): „Die Entwicklung des Eimerkettenbaggers im Braunkohlenbergbau.“

RUNDSCHAU

Die Technische Hochschule Stuttgart feiert vom 15. bis 17. Mai d. J. ihr 100jähriges Jubiläum und bittet alle ehemaligen Studierenden, Hörer und Freunde, zur Aufstellung einer Einladungsliste ihre Adresse an das Sekretariat der Technischen Hochschule, Seestr. 16, einsenden zu wollen. (12)

Verleihung des Ernst-Abbé-Gedächtnispreises. Der von der Carl-Zeiss-Stiftung zu Jena begründete Ernst-Abbé-Gedächtnispreis und die damit verbundene Abbé-Medaille, die im Jahre 1928 zum ersten Male für Anwendungsgebiete der Mathematik und Physik zur Vergebung kommen sollten, sind nach dem Urteil des Preisgerichts (Prof. Hecker, Jena, Prof. Prantl, Göttingen, Prof. Zenneck, München) dem Chefingenieur bei der Telefunken-Gesellschaft in Berlin, Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Berlin, Dr. techn., Dr.-Ing. h. c. Alexander Meißner, dem „Erfinder des Röhrengenerators“, zuerkannt worden. (13)