

Angreifbarkeit fester Stoffe, die Rekristallisationsvorgänge. In der Tat weisen alle diese Erscheinungen die charakteristische „Empfindlichkeit“ gegenüber Strukturänderungen auf, die danach theoretisch zu erwarten war. Durch plastische Verformung werden — mitunter sehr erheblich — beeinflußt: das Sintern von Kristallpulvern<sup>31)</sup>, die Pulverreaktionen<sup>32)</sup>, die Mischkristallbildung<sup>33)</sup>, die Entmischungsvorgänge<sup>34)</sup>, der chemische Angriff<sup>35)</sup>; vielfach ist auch, wie bei der Korrosion oder der Rekristallisation<sup>36)</sup>, der merkliche Einfluß geringster Verunreinigungsgehalte wohlbekannt. Auf die allgemeine Tragweite des Diffusionsmechanismus, insbesondere für das Problem der Mischkristallbildung, kann hier nicht näher eingegangen werden. Bemerkt sei nur, daß das Vorhandensein der Lockerstellen eine, wenn auch mitunter nur bis zu 0,1—1% gehende allgemeine Mischarkeit der festen Stoffe voraussehen läßt, was auch von sämtlichen einschlägigen neueren Erfahrungen bestätigt wird.

Die Existenz von Kristallfehlern im Innern der Realkristalle ist nach dem Gesagten für eine Reihe chemischer Vorgänge wesentlich mitbestimmend, die im Sinne von Kohlschütter als „topochemische Reaktionen“ aufzufassen sind. Unter geeigneten Umständen scheinen derartige Vorgänge, von den Lockerstellen im Kristallinnern ausgehend, sogar eine weitgehende Dispersion des Realkristalles in mehr oder minder ideal gebaute Kristallteile bewirken zu können<sup>37)</sup>. Die Unterscheidung von Gitterbausteinen und Lockerbausteinen des kristallisierten Stoffes besitzt aber auch eine besondere Bedeutung für seine Oberflächen-eigenschaften. Kanten- und Eckbausteine stellen eine besondere energiereiche Art von Oberflächenbausteinen dar, die nach unserer Bezeichnungsweise in ihrer Gesamtheit als Lockerbausteine aufzufassen sind. Solche besonders energiereichen Bausteine finden sich nach unseren Betrachtungen über die Entstehung der Lockerstellen nicht nur an der Oberfläche eines zu einem beliebigen Zeitpunkt in seinem Wachstum gehemmten Kristallgebäudes — sie müssen nach

<sup>31)</sup> Zahlreiche Untersuchungen von T. v. Hagen, F. Sauerwald, A. Geller, B. Garre.

<sup>32)</sup> B. Garre, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 43 [1927].

<sup>33)</sup> L. Vegard, Ztschr. Physik 5, 393 [1921]; 42, 1 [1927].

<sup>34)</sup> Beispiel: Beschleunigung von Vergütungsvorgängen durch bildsame Verformung, ferner „mechanisch-chemische Deformation“ bei der Gesteinsmetamorphose, s. Anm. 30.

<sup>35)</sup> Zum Beispiel: J. Czochralski u. E. Schmid, Ztschr. Metallkunde 20, 1 [1928].

<sup>36)</sup> H. Widmann, Ztschr. Physik 45, 200 [1927].

<sup>37)</sup> V. Kohlschütter, insbes. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 105, 61, 142 [1918]; 111, 213 [1920].

unseren Ausführungen über das Zerreissen und die plastische Verformung von Realkristallen auch an Spalt-ebenen und freigelegten Gleitflächen der Kristalle vorhanden sein, also an Festkörpern mit Oberflächen von ganz beliebiger Entstehungsgeschichte. Findet an solchen Oberflächen Adsorption statt, so wird diese bei den energiereichsten Lockerbausteinen ihren Anfang nehmen und durch besonders hohe Adsorptionswärmen nachweisbar sein. Tatsächlich hat das Studium der Adsorptionsscheinungen, und insbesondere deren Bedeutung für die heterogene Katalyse, zu dieser Wahrnehmung geführt und durch die Hypothese der Existenz besonderer „aktiver Zentren“ an den Oberflächen zu erklären gesucht<sup>38)</sup>. Man sieht, daß die Notwendigkeit dieser Annahme sich aus der Existenz und der Entstehungsweise von Lockerstellen im Inneren der Realkristalle ganz von selbst ergibt.

### Zusammenfassung.

Unter den technisch anwendbaren Festkörpereigenschaften sind diejenigen von größtem Interesse, deren Ausmaße durch geeignete mechanische oder chemische Bearbeitung innerhalb gewisser Grenzen verändert und damit den Wünschen des Technikers angepaßt werden können. Im vorstehenden Aufsatz werden die gemeinsamen molekularetheoretischen Grundlagen aller dieser „beeinflußbaren“ Eigenschaften aufgezeigt. Sie beruhen auf der experimentell gesicherten Tatsache, daß alle wirklichen Kristalle — und damit auch die Kristallkörper der Werkstoffe — Abweichungen vom ideal regelmäßigen Kristallbau aufweisen, deren Entstehung mit dem statistischen Charakter des Kristallwachstums zusammenhängt. Werden diese „Lockerstellen“ durch Änderung der Kristallisationsbedingungen, chemische Verunreinigung oder mechanisch-plastische Bearbeitung verändert, dann verändern sich gleichzeitig auch alle jene Festkörpereigenschaften, deren Mechanismus mit dem Bestehen der Lockerstellen zusammenhängt; die übrigen, allein vom Kristallgitterbau abhängigen Eigenschaften dagegen bleiben unverändert.

Der ursächliche Zusammenhang mit den Lockerstellen wird für die mechanischen Festigkeitseigenschaften sowie für die elektrische Ionenleitung fester Stoffe eingehender belegt, das Bestehen der Lockerstellen mit allen Arten von topochemischen Reaktionen an Festkörpern in Verbindung gebracht. Die Oberflächenlockerstellen sind insbesondere wesensgleich mit den bei der heterogenen Katalyse gefundenen „aktiven Zentren“ der Katalysatorwirkung. [A. 68.]

<sup>38)</sup> Siehe etwa den Bericht von W. Frankenburger, Ztschr. angew. Chem. 41, 523, 561 [1928].

## Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. WILHELM KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

(Fortsetzung und Schluß.)

### Inhaltsübersicht (Vgl. Teil I.\*)

II. Das Verhalten d. Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.

B. Die Messungsergebnisse.

3. Eigenschaften, die auf Abweichungen vom „idealen“ Kristallbau zurückgehen.

4. An- und Einlagerung von Dipolen bei Kristallgittern.

III. Präparatives.

a) Entdeckung und Darstellung neuer Elemente.

b) Nachweis und Trennung von Isotopen.

3. Eigenschaften, die auf Abweichungen vom „idealen“ Kristallbau zurückgehen.

Bisher war im wesentlichen von Eigenschaften die Rede, die befriedigend von der Theorie des Kristall-

\*) Ztschr. angew. Chem. 42, 467 [1929].

c) Darstellung von bekannten Elementen.

d) „Sub-“ und „Super-“-Verbindungen.

e) Optisch aktive Verbindungen und Stereochemie.

f) Basische und amin-basische Stoffe.

g) Edelgase.

h) Carbide, Silicide und Nitride.

i) Verbindungen des Si, N, P, S, Se und Te, die möglicherweise Atombindungen enthalten.

j) Aktiver Stickstoff und Wasserstoff; Halogene.

baues wiedergegeben werden, auch wenn man vom „Einkristall“ zum „Polykristall“ übergeht; das ist z. B. für thermische und viele optische und elastische Eigenschaften der Fall. Dagegen erfahren Festigkeit und Plastizität, Leitvermögen für Wärme und Elektricität

zität sowie Diffusionsvorgänge u. a. merkliche Änderungen bei jeder Beeinträchtigung des einkristallinen Gitterbaus. Von diesen Dingen seien nur Leitfähigkeits- und Diffusionsvorgänge behandelt. Seitdem v. Hevesy<sup>127)</sup> festgestellt hat, daß beim Übergang vom Einkristall zum Vierkristall eine Leitfähigkeitszunahme auftritt, ist über den Zusammenhang zwischen den „Lockerrstellen“ im Kristall und der Leitfähigkeit sehr viel nachgedacht worden; die sich zum Teil anfänglich sehr widersprechenden Ansichten haben sich allmählich etwas geklärt; man findet den derzeitigen Stand in Vorträgen von v. Hevesy und Smekal<sup>128)</sup> zusammengefaßt.

Besonders interessiert hat wohl in diesem Zusammenhang immer die „einseitige“ Wanderung der Ionen, wie sie in den vorbildlichen Experimentalarbeiten von Tubbant<sup>129)</sup> und seinen Mitarbeitern untersucht worden ist und auch durch Diffusionsmessungen<sup>130)</sup> bestätigt werden konnte. Die Deutung ergibt sich nach Reiss<sup>131)</sup> und Fajans<sup>132)</sup> aus Deformationsvorstellungen: Am leichtesten sind die Verhältnisse zu übersehen, wenn — z. B. infolge eines Risses — eine Oberfläche im Innern des Kristalls vorhanden ist. An dieser wird bei verschiedener Ladung der Ionen der höher geladene bzw. bei gleicher Ladung der stärkst deformierbare<sup>133)</sup> Gitterbestandteil stärker festgehalten, so daß die anderen Ionen als leichter beweglich wandern<sup>133a), 136)</sup>. Es ist in diesem Zusammenhange sehr interessant, daß man bei Natriumchlorid bei höherer Temperatur<sup>134)</sup> sowie bei den Bleihalogeniden beim Jodid (nicht beim Chlorid und Bromid!<sup>135)</sup> „bipolare“ Leitung findet: beim Natriumchlorid ist der Unterschied der Deformierbarkeiten der beiden Ionenarten nicht sehr groß, beim PbJ<sub>2</sub> wird durch die starke Deformierbarkeit des J<sup>-</sup> die doppelte Ladung des nur wenig polarisierbaren Pb<sup>++</sup> nahezu ausgeglichen.

Ein sehr hübsches Beispiel, wie man vom „idealen“ Ag-Ion (AgF) über das stark deformierte Ag-Ion (AgBr) zum stark deformierten Atom (AgJ) und schließlich über immer metallischer werdende intermetallische Verbindungen zum „idealen“ Atom, dem reinen Ag, kommt, zeigt der von v. Hevesy gegebene<sup>137)</sup> Verfolg der „Platzwechselkonstante“ (=Diffusionskonstante) des Ag: diese Konstante ist beim AgF sehr klein, steigt stark bis zum AgJ bzw. Ag<sub>2</sub>S und fällt dann wieder über das Ag<sub>3</sub>Sb, Ag<sub>3</sub>Sn zum Ag. Ähnliches gilt für Cl<sup>-</sup> in

<sup>127)</sup> Ztschr. Physik 10, 80 [1922].

<sup>128)</sup> Ztschr. Elektrochem. 34, 463, 472 [1928]. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß nach Smekal auch bei Ionengittern grundsätzlich Elektronenleitfähigkeit möglich ist, so daß man aus der Art des Leitvermögens nicht ohne weiteres auf die Bindungsart schließen darf.

<sup>129)</sup> Zahlreiche Arbeiten in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

<sup>130)</sup> Versch. Arb. von Tubbant sowie H. Braune, Ztschr. Elektrochem. 31, 576 [1925].

<sup>131)</sup> Ztschr. Physik 44, 353 [1927].

<sup>132)</sup> Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 346 [1928].

<sup>133)</sup> Die Rolle der Ladungsgröße betont Friederich, Ztschr. Elektrochem. 32, 576 [1926].

<sup>133a)</sup> Neben diesen „irreversiblen“ Störungen gibt es noch „reversible“, die durch Temperatureinflüsse verursacht sind und sich nicht so leicht modellmäßig behandeln lassen.

<sup>134)</sup> Tubbant u. Jost, Ztschr. Elektrochem. 34, 482 [1928]. Phipps u. Leslie, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 472 [1928].

<sup>135)</sup> Tubbant nach Smekal, Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928].

<sup>136)</sup> Eine ganz ähnliche Erklärung über die einseitige Leitfähigkeit in Atomgittern (CuCl, AgJ) gibt Goldschmidt, Ztschr. Elektrochem. 34, 463 [1928]; vgl. S. 479 über Härte.

<sup>137)</sup> Ztschr. Elektrochem. 34, 463 [1928].

der Reihenfolge NaCl, CdCl<sub>2</sub> (Maximum), Cl<sub>2</sub>, also von der Ionen- zur Atombindung.

Daß die Deformation nicht nur, wie eben besprochen, für die durch Ionen bedingte Leitfähigkeit große Bedeutung hat, sondern auch für die lichtelektrischen Erscheinungen<sup>138)</sup>, ist bereits früher erörtert worden. Auch über Elektronenleitfähigkeit in Kristallen, die nicht durch Licht ausgelöst wird, ist eine Reihe von wertvollem Material gesammelt, dessen zusammenfassende Besprechung aber noch verfrüht erscheint.

Auch die Phosphorescenz ist eng mit der Abweichung vom idealen Gitterzustand verknüpft; ein besonderes Beispiel hierfür fand kürzlich Tiede<sup>139)</sup>: BN, das im Graphittypus kristallisiert, kann nur durch Einlagerung von Graphit phosphorescenzfähig gemacht werden; AlN (Diamantgitter) nur durch das ebenfalls im Diamanttypus kristallisierende Si. In beiden Fällen wird also ein isomorphes Element in geringer Menge eingelagert und so das Gitter gestört<sup>139a)</sup>.

Auf eine andere Art der Abweichung vom Ideal-kristall hat Hütting<sup>140)</sup> hingewiesen. Auf Grund zahlreicher eigener<sup>141)</sup> und fremder<sup>142)</sup> Untersuchungen an Oxyden und namentlich Hydriden betont Hütting, daß das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen nur ein Grenzgesetz sei, das erfüllt sein würde, wenn nicht neben den richtenden Kräften im Kristall die Wärmebewegung wirksam wäre, die die Ordnung stört und dazu führt, daß eine Anzahl von Atomen, die für jede Atomart verschieden ist, heimatlos zwischen den gittermäßig geordneten Atomen umherirrt. Es ergibt sich ein Gleichgewicht; bei tiefen Temperaturen gilt das Proportionsgesetz nahezu streng, bei hoher Temperatur sind namentlich dann oft erhebliche Abweichungen zu vermerken, wenn die Atome sehr verschieden sind (z. B. NaH.)

Während in diesen Arbeiten die Gültigkeit der Stöchiometrie in gewisser Weise eingeschränkt wird, neigt man bei gewissen, insbesondere amorphen Hydroxyden, die man eine Zeitlang nur kolloidchemisch behandelt hatte, neuerdings wieder dazu, bestimmte Verbindungen anzunehmen. Näheres siehe in der Zusammenfassung von Adickes<sup>143)</sup>.

4. An- und Einlagerungen von Dipolen bei Kristallgittern. Vielleicht wird der eine oder der andere Leser nach den bisherigen Ausführungen unter dem Eindruck stehen, daß dies doch schon sehr weit abseits von der Chemie liege. Die Kenntnis der behandelten Zusammenhänge ist aber notwendig, um in das Wesen der Reaktionsfähigkeit, also eine rein chemische Angelegenheit, tiefer einzudringen. Man hat namentlich der An- und Einlagerung von Dipolen (mit permanentem elektrischen Moment, z. B. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S) und von leicht deformierbaren Molekülen (mit induzierbarem Moment) bei Kristallgittern experimentell wie theoretisch große Beachtung geschenkt. Bezuglich der Anlagerungs-, d. h. Adsorptionsvorgänge an

<sup>138)</sup> Vgl. den letzten Bericht, Ztschr. angew. Chem. 38, 4 [1925].

<sup>139)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1568 [1928].

<sup>139a)</sup> Allzu ähnlich darf das eingelagerte Ion nicht sein; das Nachleuchten des CaWO<sub>4</sub> wird durch geringe Mengen AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> verursacht, nicht aber durch das ähnliche MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Schleede u. Tien-Huan Tsao, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 763 [1929].

<sup>140)</sup> Hochschulwissen 4, 261 [1927].

<sup>141)</sup> Zahlreiche Arbeiten in der Ztschr. anorgan. allg. Chem.

<sup>142)</sup> Vgl. z. B. die Untersuchungen von R. Schenck, W. Biltz, A. Simon u. a.

<sup>143)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 1333 [1928].

Gitteroberflächen, soll auf die sehr große Zahl von Arbeiten über aktive Kohle usw. nicht eingegangen werden, da man dabei nur in den seltensten Fällen wirkliche Modellrechnungen ausführen kann. Dagegen sei auf Arbeiten von de Boer<sup>144)</sup> hingewiesen, in denen die Absorption des leicht deformierbaren  $J_2$  an  $\text{CaF}_2$ -Oberflächen usw. theoretisch und experimentell in sehr eleganter Weise untersucht werden und gezeigt wird, wie die Absorption durch Polarisationseffekte zu deuten ist. Es ist interessant, daß das Lichtabsorptionsmaximum solcher Jodschichten recht ähnlich liegt wie bei  $\text{KJ}_3$ ; offenbar ist auch im  $\text{J}_3^-$  das  $\text{J}_2$  durch einen Polarisationseffekt an das  $\text{J}^-$  gebunden<sup>145)</sup>.

Ebenfalls eingehend untersucht sind die Einlagerung von Dipolen in Kristallgitter. Ein großes Material hat im Laufe der letzten zehn Jahre W. Biltz<sup>146)</sup> mit seinen Mitarbeitern zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, soweit es sich um Ionengitter<sup>147)</sup> handelt, ein Ansteigen der Beständigkeit der Ammoniakate, wenn man bei gleichem Anion in den Vertikalen von unten nach oben geht (z. B.  $\text{CsCl} < \text{LiCl}$ ). In den Horizontalen steigt die Beständigkeit mit der Wertigkeit ( $\text{NaCl} < \text{MgCl}_2 < \text{AlCl}_3$ ); an der Grenzlinie der S. 474 gegebenen Zusammenstellung ist also für Chloride, die Ionengitter bilden, ein Maximum der Beständigkeit. Bei gleichem Kation steigt die Beständigkeit in der Reihe  $\text{Cl}-\text{Br}-\text{J}$ <sup>148)</sup>. Dieses Ergebnis läßt sich nach Biltz und Grimm<sup>149)</sup> verstehen, wenn man die  $\text{NH}_3$ -Einlagerung in zwei Teilvergänge zerlegt: bei der Anlagerung des Dipols an das Kation wird Energie geliefert, bei der für die Einlagerung notwendigen Aufweitung muß Arbeit gegen die Gitterkräfte geleistet werden. Während man diese Aufweitungsarbeit aus Gittervorstellungen zufriedenstellend berechnen kann, macht die Deutung der Anlagerungsarbeit zunächst Schwierigkeiten. Man sollte durchweg erwarten, daß Hydrate (Dipolmoment des  $\text{H}_2\text{O}$   $\mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$ ) stabiler sind als Ammoniakate ( $\mu_{\text{NH}_3} = 1,44 \cdot 10^{-18}$ ). Das stimmt oft, z. B. bei den Li-Halogeniden; oft ist es aber auch umgekehrt, z. B. bei  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$ . Zur Erklärung ist ein, wie es scheint, sehr glücklicher Gedanke von van Arkel und de Boer<sup>150)</sup> durchgeführt, die darauf hinwiesen, daß nicht nur die permanenten Dipole zu berücksichtigen sind, sondern auch die mit der Anlagerung an das Kation verbundene Deformation. Der induzierte Anteil wächst mit der Feldstärke des Kations, wird also bei hochgeladenen kleinen Kationen ( $\text{Be}^{++}$ ) und solchen, die keine Edelgashülle besitzen ( $\text{Ag}^+$ ), sehr groß sein. Da  $\text{NH}_3$  leichter deformierbar ist als  $\text{H}_2\text{O}$ , versteht man leicht, warum beim  $\text{AgCl}$  die Ammoniakate beständig sind, während man Hydrate nicht kennt; der induzierte Dipol ist hier wesentlicher als der permanente.

Diese Polarisation kann so weit gehen, daß ein oder mehrere Elektronen des angelagerten Moleküls voll-

<sup>144)</sup> Metallwirtschaft 7, 657 [1928]. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. 37, 237 [1928].

<sup>145)</sup> Neuerdings kommt de Boer auf Grund des Verhaltens bei der Adsorption zu der Annahme, daß im  $\text{CaF}_2$  u.  $\text{BaF}_2$  die F-Ionen sich auf der Oberfläche befinden und die Adsorption bestimmen.

<sup>146)</sup> Zusammenfassung Ztschr. anorgan. allg. Chem. 130, 93 [1923].

<sup>147)</sup> Über Molekülgitter siehe weiter unten.

<sup>148)</sup> Bei den Halogeniden der Nebengruppen ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ;  $\text{CuCl}$  usw.) kehrt sich die Reihenfolge um, da die Deformation, die bei der Einlagerung überwunden werden muß, vom Chlorid zum Jodid wächst.

<sup>149)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 145, 63 [1925].

<sup>150)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 593 [1928].

kommen in das Elektronengebäude des Kations herübergezogen werden; das entspräche vollkommen dem Übergang der Ionen- in die Atombindung (vgl. S. 470). Solch ein Umschlagen der Bindungsart wird natürlich zu sehr bedeutenden Änderungen im Gesamtelektronenaufbau führen; da es sich vorzugsweise bei „Werner-schen“ Komplexen findet, d. h. bei Kationen mit unvollständiger Außenelektronenschale, die magnetisch sind, wird mit dieser Änderung der Bindung auch eine Verschiebung des Magnetismus verbunden sein; so sind  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  diamagnetisch,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  paramagnetisch. Welches aber nun der wirkliche Elektronenaufbau solcher diamagnetischer Komplexe ist und welches die Bedingungen für das Verschwinden des den freien Kationen eigenen Paramagnetismus sind, ist trotz vielfacher Versuche noch nicht sicher geklärt<sup>151)</sup>.

Eine ähnliche Änderung des Bindungsmechanismus findet sich zwischen Stoffen wie  $\text{CHCl}_3$  (Atombindung), die leicht flüchtig sind und keine Neigung zeigen,  $\text{HCl}$  abzugeben, und  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{HCl}$ , bei dem das  $\text{HCl}$  als Dipol nur ganz lose gebunden ist. Es ist nun sehr interessant, daß man im Institut von Denniss<sup>152)</sup> beim Germanium einen allmählichen Übergang gefunden hat:  $\text{GeHCl}_3$  ist ein typisches Chloroform,  $\text{GeJ}_2 \cdot \text{HJ}$  gibt den Halogenwasserstoff sehr leicht ab. Es wäre interessant, zu prüfen, ob sich hier etwas darüber aussagen läßt, ob bei diesem Übergang ein sprunghafter Wechsel der Bindungsart stattfindet.

Die bisherigen Betrachtungen über Ammoniakate und Hydrate betrafen die Einlagerung in Ionengitter. Bezuglich des Verhaltens von Molekülgittern liegt eine Untersuchung von Biltz und Keunecke<sup>153)</sup> vor über Thiohydrate, d. h. Additionsverbindungen mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Bei Molekülgittern beobachtet man ein ganz anderes Verhalten als bei Ionengittern; die Beständigkeit fällt vom Chlorid zum Jodid sowie in den Vertikalen ( $\text{CCl}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{TiCl}_4$ ). Auf diese Weise erreicht auch bei den Molekülgittern die Stabilität ein Maximum bei der S. 474 gezeichneten Grenzlinie; hier treffen also besonders beständige Anlagerungsverbindungen von Ionen- und Molekülgittern zusammen. Es war daher nicht unerwartet, daß man bei allen Al-Halogeniden, von denen  $\text{AlCl}_3$  ein Ionengitter,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlJ}_3$  Molekülgitter bilden, sehr beständige Ammoniakate fand<sup>154)</sup>. Merkwürdig ist aber, daß alle Monammine gleiche Eigenschaften haben und sich sehr wahrscheinlich von der Molekülform ableiten; es geht also beim Chlorid bei der  $\text{NH}_3$ -Anlagerung ein Übergang von der Ionen- in die Molekülform vor sich.

Leider fehlen, wenn man von einigen Komplexsalzen des  $\text{NiCl}_3$ <sup>155)</sup> und  $\text{CoJ}_3$ <sup>156)</sup> absieht, für die Ammoniakate noch Aussagen über die Gitteranordnung auf Grund von Röntgenmessungen, z. B. darüber, wie-

<sup>151)</sup> Es sind auch Versuche angestellt worden, das Verhalten aller Komplexverbindungen so zu deuten, als ob stets gemeinsame Elektronen zwischen Kation und Dipol vorhanden seien, selbst bei  $\text{BeCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  oder  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Diese einseitige Schematisierung wird dem Verhalten der letztgenannten Verbindungen nicht gerecht.

<sup>152)</sup> Breweier, Journ. physikal. Chem. 31, 1817 [1927].

<sup>153)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 171 [1925].

<sup>154)</sup> W. Klemm u. E. Tanke, Ztschr. angew. Chem. 41, 611 [1928].

<sup>155)</sup> Scherrer u. Stoll, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 121, 319 [1922].

<sup>156)</sup> Henschel u. Rinne, Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. 79, 17, I [1927]. Wyckoff u. McCutcheon, Amer. Journ. Science [SILLIMAN] 13, 223 [1927]. Meisel u. Tiedje, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 223 [1927].

viel NH<sub>3</sub> „in erster Sphäre<sup>157)</sup>“ gebunden sind, wie die merkwürdigen „gebrochenen“ Verbindungszahlen (2%, 5% usw.) zu erklären sind, die man selbst bei den Alkalimetallhalogeniden findet. Besonders weiß man für die Molekülgitter noch nicht mit Sicherheit, ob sich der Dipol zwischen die Moleküle einlagert oder unter Abdängung der Anionen an das Zentralatom tritt; eine Reihe von Gründen scheint für das letztere zu sprechen.

### III. Präparatives.

Neben der messenden hat die darstellende anorganische Chemie in der Berichtszeit außerordentliche Fortschritte zu verzeichnen, über die zu berichten eine um so größere Freude ist, als die deutsche Wissenschaft hervorragend an dieser Entwicklung beteiligt ist. Natürlich kann aus der Fülle des Materials nur einzelnes herausgegriffen werden.

#### a) Entdeckung und Darstellung neuer Elemente.

An erster Stelle ist hier die Entdeckung des Masuriums und Rheniums durch das Ehepaar W. und I. Noddack und Berg<sup>158)</sup> zu nennen. Für diese Entdeckung ist die Arbeitsweise bezeichnend: Verbindung von präparativer Anreicherung und röntgenographischer Analyse. Die zuerst mitgeteilten, geringen experimentellen Unterlagen begegneten vielfach noch Zweifeln, zumal die Art der Anreicherung chemisch nicht recht durchsichtig war; andererseits tauchten bald von verschiedenen Seiten Mitteilungen auf, daß man die Eka-Manganen und dazu noch das Eka-Jod und Eka-Cäsium auch entdeckt habe. Es ist still geworden von diesen „Auch-Entdeckungen“, aber auch die Zweifler sind verstummt, seitdem W. und I. Noddack zunächst 0,12 g, jetzt über 1 g sehr reines Re-Metall dargestellt und wichtige chemische und physikalische Eigenschaften ermittelt haben. Wenn sich auch die Reindarstellung als leichter herausgestellt hat, als man vielleicht erwartet hatte<sup>159)</sup>, so bedeutet doch die Aufarbeitung der sehr großen Mengen Ausgangsmaterials, die die Autoren fast restlos allein, nur mit Hilfe weniger Arbeiter, durchgeführt haben, an sich schon eine sehr große Leistung. Von den physikalischen Eigenschaften ist namentlich auf den sehr hohen Schmelz- und Siedepunkt hinzuweisen; chemisch scheint das Auftreten eines Oxydes Re<sub>2</sub>O<sub>8</sub> besonders auffällig<sup>160)</sup>. Da man mit den Eka-Manganen eine ganz neue Gruppe von Elementen kennengelernt, die eine ebenso große Mannigfaltigkeit des chemischen Verhaltens zeigen dürften, wie ihre — in vieler Beziehung noch recht schlecht durchforschten — Nachbarn im periodischen System, so kann man nur wünschen, daß die Arbeiten über Rhenium und Masurium von allen Seiten nach Kräften unterstützt werden.

Auch die Reindarstellung des Protactiniums durch A. v. Gross<sup>161)</sup> im Laboratorium von O. Hahn stellt einen bemerkenswerten Fortschritt dar. Namentlich sei auf die Art hingewiesen, wie v. Gross die Verschiedenheit im chemischen Verhalten von Pa und Ta aus dem periodischen System ableitete und seiner präparativen Arbeit zugrunde legte. Gerade wegen

<sup>157)</sup> Einen Schluß kann man vielleicht für die Lithiumhalogenide aus den Valenzisobaren ziehen; vgl. Biltz u. Hansen, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127, 15 [1923].

<sup>158)</sup> Naturwiss. 13, 567 [1925].

<sup>159)</sup> Die Aufarbeitung ist der des Molybdäns sehr ähnlich; von diesem läßt sich Rhenium durch die bekannte Molybdän-Phosphorsäure-Reaktion verhältnismäßig leicht trennen.

<sup>160)</sup> Ztschr. Elektrochem. 34, 627, 629 [1928]; Ztschr. angew. Chem. 41, 1356 [1929]; Naturwiss. 17, 93 [1929].

<sup>161)</sup> Naturwiss. 15, 766 [1927]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 233 [1928].

dieses Unterschiedes verdient Protactinium nicht nur das Interesse der radioaktiven Forschung, sondern auch der systematischen anorganischen Chemie.

Weniger sicher als bei diesen drei Elementen sind die Ergebnisse, die bisher über das Element 61, das noch fehlende seltene Erdmetall, erzielt sind. An drei Stellen glaubt man es entdeckt zu haben, in Amerika<sup>162)</sup>, Italien<sup>163)</sup> und Deutschland<sup>164)</sup>. Die Reindarstellung wird außerordentlich schwierig sein, da das Element sehr selten zu sein scheint und die Trennung der seltenen Erden an sich schon sehr mühevoll ist. Außerdem ist der Anreiz nicht sehr groß; die Eigenschaften des Elementes 61 sind aus denen seiner Nachbarn so sicher zu interpolieren, daß ein besonderes wissenschaftliches Interesse, wie bei den Eka-Manganen und dem Protactinium, eigentlich nicht besteht. Natürlich wäre es ein gewisser Triumph, wenn auch das letzte der wohl überhaupt darstellbaren Elemente isoliert wäre.

Nicht so glücklich sind die Versuche zur Element-Umwandlung gewesen. Beim Hg (→ Au<sup>165)</sup>) sind Spuren von Verunreinigungen, die äußerst schwer zu entfernen sind, der Grund zum Fehlschluß<sup>166)</sup> gewesen. Beim Versuch, Wasserstoff in Helium umzuwandeln<sup>167)</sup>, brachte die unerwartet große Durchlässigkeit von Glas für Helium eine zunächst übersehene Fehlerquelle, die aber bald von den Autoren selbst erkannt wurde<sup>168)</sup>. Beim Pb (→ Tl und Hg)<sup>169)</sup> liegen ebenfalls eindeutige positive Beweise nicht vor; auch hier spielen wohl Spuren von Verunreinigungen mit.

Sind diese Versuche auch in bezug auf die gesuchte Elementumwandlung erfolglos gewesen, so waren sie doch nicht vergeblich; denn sie führten zur Vervollkommenung der analytischen Methoden und zu einer Erkenntnis von Verunreinigungsquellen, die man früher unterschätzt hatte.

#### b) Nachweis und Trennung von Isotopen.

Bekanntlich ist bei vielen Elementen mit der „Reindarstellung“ im üblichen chemischen Sinne die Trennungsmöglichkeit noch nicht erschöpft, da viele Elemente Gemische von Isotopen sind. Der Nachweis der bei den verschiedenen Grundstoffen auftretenden Isotopen ist durch die experimentelle Meisterschaft von Aston für eine große Anzahl von Elementen schon geführt. Die Verfeinerung der Meßmethodik drückt sich wohl am augenfälligsten darin aus, daß die erreichte Genauigkeit (1 : 10 000)<sup>170)</sup> nahezu die der modernen Atomgewichtsbestimmung erreicht. Besonders wesentlich ist, daß durch diese neuen Messungen — unter Mitbenutzung von einigen chemisch bestimmten Atomgewichten — der Nachweis geführt werden konnte, daß die Atomgewichte der „Einzelisotopen“ fast durchweg von der Ganzahligkeit abweichen, bzw. — was noch wichtiger ist — daß

<sup>162)</sup> Harris, Yntema u. Hopkins, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1594 [1926].

<sup>163)</sup> Rolla u. Fernandes, Gazz. chim. Ital. 56, 435 [1926].

<sup>164)</sup> R. J. Meyer, Schumacher u. Kotowski, Naturwiss. 14, 771 [1926]. Dehlinger, Glocke u. Kaupp, ebenda 14, 772 [1926].

<sup>165)</sup> Miethe, Naturwiss. 13, 635 [1925]. Nagaoka, Journ. Physique Radium (6) 6, 209 [1925].

<sup>166)</sup> Wie Haber, Jaenicke u. Matthias, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 153 [1926] gezeigt haben.

<sup>167)</sup> Paneth u. Peters, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2039 [1926].

<sup>168)</sup> Paneth, Peters u. Günther, ebenda 60, 808 [1927].

<sup>169)</sup> Smits, Nature 114, 609 [1924].

<sup>170)</sup> Aston, Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 115, 487 [1927].

sie weder ganzzahlige Vielfache von H noch von He sind. Aus dem Grade der Abweichung, dem „Packungsanteil“, kann man Schlüsse auf die Stabilität der Atomkerne ziehen; denn die Bildung der Atome aus den Wasserstoff- bzw. Heliumkernen geschieht ja unter Abgabe von Energie, und dem entspricht nach der Relativitätstheorie eine Verringerung der Masse. Dieser Packungsanteil steigt bis zum Krypton und fällt dann wieder bei den schwereren Elementen; die Atome mit hoher Ordnungszahl sind also weniger stabil als die mit niedriger, was ja auch der Häufigkeit ihres Vorkommens entspricht. Sehr wichtige Schlüsse auf die Stabilität der Kerne kann man auch aus den Zertrümmerungsversuchen von Rutherford einerseits, Kirsch, Peterson und Stetter andererseits ziehen; hierauf kann jedoch nicht näher eingegangen werden.

Experimentell fast noch schwieriger als der Nachweis von Isotopen ist ihre präparative Trennung, die in vollem Umfange noch bei keinem Element gelückt ist. Erreicht ist nur in einigen wenigen Fällen eine geringe Verschiebung des Verhältnisses der beiden Isotopen. Besonders hervorgehoben sei die in diesem Sinne zu verstehende „Trennung“ der Kalium-Isotopen, die v. Hevesy und M. Lögstrup<sup>171)</sup> durch „ideale“ Destillation gelückt ist, weil dabei der Nachweis erbracht wurde<sup>172)</sup>, daß die noch immer rätselhafte Radioaktivität des Kaliums dem Isotop mit dem Atomgewicht 41 zuzuschreiben ist.

### c) Darstellung von bekannten Elementen.

Auch die Reindarstellung von Elementen, die man längst in Verbindungen kennt, im metallischen Zustande ist oft experimentell sehr schwer durchzuführen. Es seien hier einige Beispiele angeführt, bei denen moderne Hilfsmittel dort zum Ziele führten, wo sich früher sehr erhebliche Schwierigkeiten ergeben hatten. So berichten Suhramann und Clusius<sup>173)</sup> über ein elegantes Verfahren, Alkalimetalle durch thermische Zersetzung der Azide zu gewinnen. Da man diese Salze umkristallisieren kann, erhält man sehr reine Metalle, die — und das kann für einzelne Zwecke sehr wichtig sein — sicher frei von Wasserstoff sind. Ähnlich ist die Methode von de Boer, Clauising und Zecher<sup>174)</sup>, die dem Alkalichlorid, z. B. CsCl, Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugeben und erhitzen; dabei entsteht Ba + CsCl und daraus Cs, das sich leicht abdestillieren läßt.

Die Darstellung von wirklich reinem Beryllium-Metall war bis vor ganz kurzem noch nicht gelöst; erst in allerjüngster Zeit gelang dies Stock<sup>175)</sup> durch Elektrolyse eines Gemisches von BeF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>. Der angewendete Kunstgriff war der, die Temperatur bei der Elektrolyse so hoch zu halten, daß das Metall von vornherein flüssig abgeschieden wurde; bei den verwendeten Gemisch war bei der erforderlichen Temperatur von etwas über 1300° die Verdampfung noch nicht allzu stark.

Auf eine sehr elegante Weise lassen sich nach einer zuerst von Koreff, Hoffmann und Fischvoigt<sup>176)</sup> sowie von van Arkel<sup>177)</sup> angewandten Methode

Elemente wie Si, Ti, Zr, Hf, Th usw. rein gewinnen: man zerstört den Dampf der Halogenide an einem dünnen, hoch erhitzten Wolframfaden; das Metall schlägt sich dann auf der Wolframseele ab<sup>178)</sup> und ist sehr rein<sup>179)</sup>. Die so hergestellten Metalle haben ganz andere mechanische und elektrische Eigenschaften als die auf anderen Wegen erhaltenen, nahezu ganz reinen Produkte; gerade die letzten Zehntelprozent Verunreinigungen haben also sehr großen Einfluß. Durch entsprechende Beimengungen zu den Gasen lassen sich so auch Nitride, Carbide, Sulfide, Selenide, Phosphide usw. gewinnen.

Über die Reindarstellung von Uranmetall (99,81% U; nur 0,03% O) berichten Goggins, Cronin, Fogg und James<sup>180)</sup>, welche Uranchlorid mit einem geringen Überschuß von Ca im Vakuum reduzierten.

### d) „Sub“- und „Super“-Verbindungen.

Die systematische Untersuchung von „Sub“- und „Super“-Verbindungen ist in vieler Beziehung reizvoll: die Verbindungen sind meist sehr reaktionsfähig und bieten eine große Zahl von Problemen, die mit dem Vorhandensein nicht abgeschlossener AußenElektronenschalen zusammenhängen; sie sind dementsprechend oft gefärbt und magnetisch. Freilich erfordert ihre Darstellung in leidlichem Reinheitsgrade oft einen hohen Aufwand an experimentellen Mitteln, die erst die Neuzeit geschaffen hat. So kann es z. B. nicht wundernehmen, daß innerhalb der Berichtszeit über die Darstellung und die Eigenschaften einer derartigen Subverbindung, des SmCl<sub>2</sub>, von drei Stellen berichtet ist<sup>181)</sup>; die nicht 3-wertigen Verbindungen der seltenen Erden bieten ja deshalb ein so großes Interesse, weil man aus ihrem Auftreten und ihrer Beständigkeit darauf schließen kann, welche Elemente in der 3-wertigen Form besonders stabile Elektronenkonfigurationen besitzen; bisher konnte dies aus der 2-Wertigkeit von Sm und Eu und der 4-Wertigkeit von Tb für das Gd<sup>+++</sup> bewiesen werden<sup>182)</sup>.

Sehr interessante, ungesättigte Halogenide des Ta beschreiben Ruff und Thomas<sup>183)</sup>, nachdem Ruff früher auch ungesättigte Chloride des Ti und Zr dargestellt hatte. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindungen ist sehr erwünscht, denn es ist in derartigen Fällen meist äußerst schwierig festzustellen, wieweit wirkliche Verbindungen vorliegen oder ob feste Lösungen und dergleichen eine Rolle spielen<sup>184)</sup>.

Eine in bezug auf systematische Fragen sehr interessante Gruppe stellen die ungesättigten Verbindungen von Ga, In, Ge, Sn dar; von diesen sind die Halogenverbindungen des In(I) und In(II) systematisch von W. Klemm<sup>185)</sup> untersucht worden. Eine

<sup>178)</sup> Vgl. van Arkel u. de Boer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 345 [1926]; Hölbling, Ztschr. angew. Chem. 40, 655 [1927].

<sup>179)</sup> In vielen Fällen gewinnt man Einkristalle!

<sup>180)</sup> Ind. Engin. Chem. 18, 114 [1926].

<sup>181)</sup> Jantsch, Rüping u. Kunze, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 210 [1927], haben als erste SmCl<sub>2</sub> von 98%iger Reinheit erhalten; vgl. ferner Prandtl u. Kögl, ebenda 172, 265 [1928]. Klemm u. Rockstroh, ebenda 176, 181 [1928].

<sup>182)</sup> Klemm u. Rockstroh, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 181 [1928].

<sup>183)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 148, 1 [1926].

<sup>184)</sup> Es soll hier nicht auf die Fälle eingegangen werden, in denen man die Nichtexistenz von „Verbindungen“ festgestellt hat (meist röntgenographisch); solches gilt z. B. für die Suboxyde von Tl, Pb, P, Ni und Au<sub>2</sub>O.

<sup>185)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 252 [1926]; 163, 225, 235, 240 [1927].

<sup>171)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171, 1 [1928].

<sup>172)</sup> M. Biltz u. H. Ziegert, Physikal. Ztschr. 29, 197 [1928].

<sup>173)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 52 [1926].

<sup>174)</sup> Ebenda 160, 128 [1927].

<sup>175)</sup> Stock, Praetorius u. Pries, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1571 [1925].

<sup>176)</sup> Ztschr. Elektrochem. 28, 511 [1922].

<sup>177)</sup> Physica 3, 76 [1923].

merkwürdige Erscheinung wurde dabei bei den Ammoniakaten des InCl beobachtet: bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  zerfällt InCl in  $\text{In} + \text{InCl}_3\text{-Ammoniakat}$ ; baut man dieses Ammoniakat bis zum  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  ab, so erhält man dieselben Isothermen wie beim  $\text{InCl}_3$  allein; entzieht man aber noch mehr Ammoniak, so läßt schon die Farbe erkennen, daß sich InCl wieder zurückbildet; dementsprechend erhält man höhere Zersetzungsdrücke als bei  $\text{InCl}_3$  ohne Gegenwart von Metall; aus der Druckdifferenz läßt sich die Wärmetönung der Reaktion  $\text{InCl}_3 + 2\text{In} = 3\text{InCl}$ , die um wenige Calorien positiv ist, richtig berechnen<sup>186)</sup>. Eine Reihe weiterer In-Verbindungen, namentlich Oxyde und Sulfide, sind von Thiel und Luckmann<sup>187)</sup> dargestellt und untersucht worden. Eine fühlbare Lücke ist durch die Darstellung von  $\text{GeF}_2$ ,  $\text{GeBr}_2$  und  $\text{GeJ}_2$ <sup>188)</sup> im Dennischen Laboratorium<sup>189)</sup> ausgefüllt worden; es sind Verbindungen von den physikalischen Eigenschaften der Sn(II)-Halogenide; bemerkenswert ist der leichte Zerfall in Metall und Tetrahalogenid<sup>190)</sup>.

Sehr interessant sind die Verbindungen des Mn(I), Fe(I), Co(I) und Ni(I), die Manchot und Mitarbeiter<sup>191)</sup> dargestellt haben; freilich lehnen Reihlen, v. Friedelsheim und Oswald<sup>192)</sup> die Formulierungen, die Manchot für derartige Komplexverbindungen mit 1-wertigem Metall gegeben hat, ab; ohne zu dieser Meinungsverschiedenheit Stellung zu nehmen, sei doch darauf hingewiesen, daß auch in den Cyanidlösungen, die Grube, Lieder und Schächterle<sup>193)</sup> durch elektrolytische Reduktion erhalten haben, sicher Ni(I) und Co(I) enthalten war.

Bei den Superverbindungen ist zu unterscheiden, ob es sich wirklich um höhere Wertigkeit handelt oder nur um den Ersatz von  $\text{O}^{=2}$  durch  $\text{O}_2^{-2}$ . Letzteres ist der Fall bei den „Persäuren“ der Elemente der fünften Gruppe; von diesen wurde von J. Meyer und Pawletta<sup>194)</sup> die sogenannte „Pervanadinsäure“ als  $[\text{V}(\text{O}_2)]_2(\text{SO}_4)_3$  aufgeklärt; über Persäuren des U, Nb und Ta haben Sieverts und Müller<sup>195)</sup> berichtet. Ebenso gehören hierin wohl die „Persalpetersäure“<sup>196)</sup> und zum Teil neu untersuchte Superoxyhydrate von Mg, Ba usw.

Dagegen scheinen die „Silber-Perverbindungen“ wirklich  $\text{Ag}^{++}$ - zu enthalten, wenigstens spricht die Isomorphie von  $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  mit  $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  dafür<sup>197)</sup>. Da diese 2-Wertigkeit des Silbers Interesse für die Systematik hat, wäre ein weiterer Beweis, der sich magnetisch leicht erbringen läßt, erwünscht<sup>197a)</sup>.

<sup>186)</sup> Entsprechendes gilt auch für das System  $\text{HgCl}-\text{NH}_3$  und  $\text{HgBr}-\text{NH}_3$ .

<sup>187)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172, 353 [1928].

<sup>188)</sup>  $\text{GeCl}_2$  ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; vgl. Dennis, Orndorff u. Tabern, Journ. physical. Chem. 30, 1049 [1926].

<sup>189)</sup> Dennis u. Laubengayer, Ztschr. physikal. Chem. 130, 520 [1927]. Brewer u. Dennis, Journ. physical. Chem. 31, 1526 [1927].

<sup>190)</sup> Auch die niederen Halogenide von Ga und In zerfallen leicht in Metall und Trichlorid.

<sup>191)</sup> Zahlreiche Arbeiten in den Ber. Dtsch. chem. Ges.

<sup>192)</sup> LIEBIGS Ann. 465, 72 [1928].

<sup>193)</sup> Ztschr. Elektrochem. 32, 561 [1926].

<sup>194)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1284 [1926]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 321 [1927]; Ztschr. physikal. Chem. 125, 49 [1927].

<sup>195)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 297 [1928].

<sup>196)</sup> Pollak, ebenda 143, 143 [1926].

<sup>197)</sup> Barbieri, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2424 [1927]; vgl. ferner W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2149 [1928].

<sup>197a)</sup> Anm. bei der Korrektur: Vf. konnte inzwischen zeigen, daß die Komplexverbindungen des Ag(II) mit

### e) Optisch aktive Verbindungen und Stereochemie.

Die Untersuchungen bewegten sich in zwei Richtungen. Einmal konnten von einigen Elementen, die in der Nähe des C stehen, erstmalig optisch aktive Verbindungen erhalten werden, so vom  $\text{B}^{198})$  und  $\text{Al}^{199})$ . Auch beim Cu(II) wurden optisch aktive Verbindungen hergestellt, die vielleicht aber den echten Komplexsalzen (vgl. S. 27) zuzurechnen sind<sup>201)</sup>; Schlesinger<sup>202)</sup> hatte bereits cis-trans-Isomerie beim Cu(II) festgestellt.

Ferner wurde durch Reihlen und Nestle<sup>203)</sup> die Frage aufgerollt, ob man wirklich bei den isomeren Platosalzen cis-trans-Isomerie und Lagerung der Liganden in einer Ebene anzunehmen habe. Auf Grund von Mol.-Gewichtsbestimmungen in flüssigem Ammoniak glaubten die Verfasser nämlich, annehmen zu müssen, daß die Transverbindungen Dimere der Cisverbindungen seien, und daß diesen Tetraederaufbau zu komme. Durch Untersuchungen von Grünberg<sup>204)</sup>, Hantzsch<sup>205)</sup> und Krauß<sup>206)</sup> ist diese Annahme aber als unhaltbar nachgewiesen.

Während hier die Beurteilung auf Grund des Verhaltens in flüssigem Ammoniak versagte, scheint ein anderer Schluß, den Reihlen und Zimmermann<sup>207)</sup> auf Grund der Tensionsanalyse mit flüssigem Ammoniak zogen, sehr glücklich und fruchtbar: daß man nämlich für viele komplexe Cyanide, bei denen sowohl das Kation wie auch das Komplexzentralatom Schwermetalle sind, „Polymerisation“ anzunehmen habe. Darunter ist hier zu verstehen, daß etwa im  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Ni und Fe sowohl im Komplex als auch außerhalb desselben vorkommen, so daß man schreiben könnte  $(\text{Ni},\text{Fe})_2[(\text{Fe},\text{Ni})(\text{CN})_6]$ ; auch theoretisch läßt sich, wie W. Biltz<sup>208)</sup> zeigte, dieses Verhalten verstehen.

### f) Basische und amin-basische Salze.

Die präparative Darstellung von wirklich definierter basischen Salzen ist meist schwer und nur in wenigen Fällen mit Erfolg durchgeführt, so daß bis jetzt fast jede systematische Kenntnis über dieses Gebiet fehlt. Die Schwierigkeit liegt meist darin, daß man irgendwelche undefinierten Gemische erhält, deren Untersuchung meistens nicht viel ergibt. Es ist daher eine wichtige Feststellung, daß die entsprechenden Salze, die an Stelle von  $\text{OH}$   $\text{NH}_2$  enthalten, die man also als aminbasische Salze bezeichnen kann, viel leichter in definierten Verbindungen zu erhalten sind. Derartige Salze konnten z. B. vom Beryllium von Bergstrom<sup>209)</sup> ohne Schwierigkeiten erhalten werden; es wird vielleicht lohnend sein, um die Kenntnis über die basischen Salze zu erweitern, zunächst diesen experimentell leichter zu handhabenden amin-basischen Salzen einige Aufmerksamkeit zu schenken. Dieser relativen Beständigkeit der amin-basischen Salze entspricht,

Pyridin und Phenanthrolin tatsächlich den gleichen Paramagnetismus wie die entsprechenden Cu(II)-Salze zeigen;  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  dagegen scheint diamagnetisch zu sein und verhält sich demnach magnetisch wie ein Superoxyd.

<sup>198)</sup> Boeseken u. Mys, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 758 [1925].

<sup>199)</sup> Wah, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 399 [1927].

<sup>200)</sup> Comm. Phys. Math. Helsingfors IV, Nr. 14 [1927].

<sup>201)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1877 [1925].

<sup>202)</sup> LIEBIGS Ann. 447, 211 [1926].

<sup>203)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 157, 299 [1926].

<sup>204)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2761 [1926].

<sup>205)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 165, 73 [1927].

<sup>206)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 161 [1928].

<sup>207)</sup> LIEBIGS Ann. 451, 75 [1926].

<sup>208)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 652 [1928].

daß Ammoniakate vielfach viel weniger zur Ammonolyse neigen als die entsprechenden Hydrate zur Hydrolyse; so konnten Tiede, Thimann und Seusse<sup>210)</sup>  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  ohne Schwierigkeiten destillieren<sup>211)</sup>, während ein solcher Versuch beim Hydrat ganz hoffnungslos sein würde.

### g) Edelgase.

Das alte Problem, Verbindungen der Edelgase zu erhalten, ist mehrfach in Angriff genommen worden. Erfolgreich waren die Versuche, Hydrate nachzuweisen; eine Zusammenfassung darüber findet man in der Monographie von Schroeder<sup>212)</sup> über die Geschichte der Gashydrate. Sehr unbestimmt sind dagegen Angaben über Helide, die man bei Manley<sup>213)</sup>, Boomker<sup>214)</sup> und Morrison<sup>215)</sup> findet; Paneth und Peters<sup>216)</sup> haben keine Anzeichen für die Bildung von Heliden finden können.

### h) Carbide, Silicide, Nitride.

Diese Stoffgruppe ist leider bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden und demgemäß noch wenig erforscht; es liegt dies zum großen Teil daran, daß die experimentellen Schwierigkeiten wegen der zur Darstellung erforderlichen hohen Temperaturen sehr große sind. Man erkennt diese Schwierigkeiten sehr deutlich aus den Arbeiten von Wöhler über das Calcium-silico-cyanamid und -silico-cyanid,  $\text{CaSiN}_2$  und  $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ <sup>217)</sup>; sehr elegant ist die Methode, wie Frank und Hochwald<sup>218)</sup> die Azotierungswärme von  $\text{CaC}_2$  zur entsprechenden Verbindung des C, dem  $\text{CaCN}_2$ , gemessen haben. Die Silicide des Ca und Si untersuchten Wöhler und Schliephake<sup>219)</sup> durch thermische Analyse; man fand  $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$ , wahrscheinlich existiert auch  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ; beim Mg wurden  $\text{Mg}_2\text{Si}$  und  $\text{MgSi}$  nachgewiesen. Die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit Siliciden usw. verlangen zum Teil so umfangreiche Hilfsmittel, daß man sie in den meisten Hochschullaboratorien nicht durchführen kann; so ist es nicht merkwürdig, daß eine Anzahl von wichtigen Untersuchungen aus Laboratorien der Großtechnik stammen, besteht doch wegen der Bedeutung der Carbide usw. für metallographische Fragen in der Technik großes Interesse für diese Stoffe. So berichten z. B. Friederich und Sittig<sup>220)</sup> über eine große Zahl von zum großen Teil erstmalig rein dargestellten Carbiden und Nitriden<sup>221)</sup>. Besonders bemerkenswert sind die zum Teil extrem hohen Schmelzpunkte ( $\text{TaC}$  und  $\text{NbC}$  schmelzen bei  $4100^\circ$  absolut, Graphit dagegen „schon“ bei  $3845^\circ$ <sup>222)</sup>. Die wichtigen theoretischen Schlüsse aus diesen Arbeiten sind schon früher referiert (s. S. 478). Ebenfalls aus einem technischen Laboratorium stammen Untersuchungen über die W-Carbide<sup>223)</sup>.

<sup>210)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1568 [1928].

<sup>211)</sup> Dieses Verhalten wurde auch vom Verfasser bestätigt.

<sup>212)</sup> Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart 1926.

<sup>213)</sup> Nature 115, 337 [1925].

<sup>214)</sup> Proceed. Roy. Soc., London, Serie A, 109, 198 [1925].

<sup>215)</sup> Proceed. Cambridge philos. Soc. 24, 268 [1928].

<sup>216)</sup> Ztschr. physikal. Chem., B 1, 253 [1928].

<sup>217)</sup> Ztschr. Elektrochem. 32, 420 [1926].

<sup>218)</sup> Ebenda 31, 581 [1925].

<sup>219)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 151, 1 [1928].

<sup>220)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 143, 293 [1925]; ebenda 144, 169 [1925].

<sup>221)</sup> Die Nitride sind allerdings wohl nicht ganz so rein wie die von van Arkel und de Boer (vgl. S. 498) dargestellten.

<sup>222)</sup> Ryschkewitsch und Merck, Ztschr. Elektrochem. 32, 42 [1926].

<sup>223)</sup> Skaupy, Ztschr. Elektrochem. 33, 487 • [1928]. Becker, ebenda 34, 640 [1928].

Eine ganz eigenartige Kohlenstoffverbindung findet man beim Kalium<sup>224)</sup>: Trägt man im Vakuum in das geschmolzene Metall Graphit ein, so wird dieser in wenigen Sekunden vom Kalium vollständig durchdrungen, blättert sich stark auf und zerfällt. Auf eine elegante Weise wurde die Wärmetönung bestimmt zu 1,500 Cal./Mol. C (in viel K). Aus der Schmelzkurve ergibt sich, daß 1 Mol. C dem Erstarrungsvorgang 0,25 Mol. K entzieht; aus Dampfdruckmessungen ergeben sich Anzeichen für „stufenweise Adsorption“ entsprechend  $\text{KC}_{16}$ ,  $\text{KC}_8$ ,  $\text{KC}_4$ . Es würde sich lohnen, diese Verhältnisse nach verschiedenen Richtungen weiter zu verfolgen.

i) Verbindungen des Si, N, P, S, Se und Te, die möglicherweise Atombindungen enthalten.

Gewissermaßen als Übergang zur organischen Chemie mit ihren ausgeprägten Atombindungen kann man einige Verbindungen der in der Nachbarschaft des Kohlenstoffs stehenden Elemente rechnen. Hier spielt schon bei den Elementen selbst der „Molekülbau“ im Kristall eine große Rolle, der zu einer großen Reichhaltigkeit der auftretenden Modifikationen führt. Allein drei neue Schwefelformen hat Korinth<sup>225)</sup> im Linckischen Laboratorium entdeckt, und auch bei Phosphor fanden Vorländer, Selke und Kreiß<sup>226)</sup> bei  $-68^\circ$  eine Umwandlung der optisch-isotropen Modifikation in eine stark doppelbrechende; es ist wohl nicht besonders auffallend, daß eine solche bei dem vermutlich auch im festen Zustande viel kleinere Moleküle bildenden Stickstoff ausblieb<sup>227)</sup>; fester Stickstoff ist von  $-210$  bis  $-253^\circ$  optisch anisotrop. Über die der organischen Chemie sehr nahestehenden „aliphatischen“ (Si- und B-Wasserstoffe) und „aromatischen“ (Siloxen-) Verbindungen des Silicium und Bor sind ebenfalls eine Reihe bemerkenswerter Untersuchungen mitgeteilt<sup>227a)</sup>; da diese Arbeiten aber in ihren wesentlichen Ergebnissen schon im letzten Bericht erwähnt sind, soll nicht näher auf sie eingegangen werden.

Sehr merkwürdig ist, daß immer wieder über recht einfache neue Verbindungen des Stickstoffs und Schwefels berichtet wird; so fanden Zintl und Kohn<sup>228)</sup> radikalartige Alkalosalze einer „hydro-salpetrigen“ Säure  $\text{H}_2\text{NO}_2$ ; das Na-Salz ist durch Reduktion von  $\text{NaNO}_2$  in flüssigem Ammoniak durch Na als flockiger gelber Niederschlag leicht zu erhalten. Ebenso unschwer ist eine neue Verbindung  $(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{NO}$ , die man aus  $\text{NO} + \text{SO}_3$ -Dämpfen erhält, darzustellen, die von Manchot, König und Reimlinger<sup>229)</sup> entdeckt und untersucht wurde. Die Reichhaltigkeit der Schwefelchemie und die leichte gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Verbindungen bringt aber andererseits sehr große Schwierigkeiten bei der näheren Untersuchung der z. T. auch technisch wichtigen Polythionsäuren usw., wie die Untersuchungen von Förster, Kurtenacker, Riesenfeld, Eschweiler usw. zur Genüge zeigen. Es ist hier in der Berichtszeit, namentlich auch über den sicheren Nachweis und die quantitative Bestimmung der Säuren in den meist kom-

<sup>224)</sup> Freedenhagen und Cadembach, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158, 249 [1927].

<sup>225)</sup> Ebenda 171, 312; 174, 57 [1928].

<sup>226)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1802 [1925].

<sup>227)</sup> Vorländer und Keesom, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 35, 671 [1926]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2088 [1926].

<sup>227a)</sup> Ohne daß freilich die atomtheoretischen Grundlagen der Bor-Chemie schon ganz geklärt wären (vgl. Anm. 6, S. 468).

<sup>228)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 189 [1928].

<sup>229)</sup> Ebenda 59, 2672 [1926].

plizierten Gemischen schon viel erreicht, fast noch mehr bleibt aber aufzuklären. Auch physikalisch-chemische Untersuchungen haben noch nicht viel weiter geführt. Sie bestätigen den auf Grund von chemischen Erfahrungen schon längst gezogenen Schluß, daß die Dithionsäure abseits steht und daß die eigentlichen Polythionsäuren erst von der Trithionsäure an zu rechnen sind<sup>230</sup>). Als neues Glied der Reihe stellen Weitz und Achterberg<sup>231</sup>) die Hexathionsäure erstmalig dar. Schließlich sei hier noch einer Untersuchung von Strecker und Ebert<sup>232</sup>) über den Tellurstickstoff gedacht, die wegen der explosiven Eigenschaften dieses Stoffes sicher nicht leicht durchzuführen war.

j) Aktiver Stickstoff und Wasserstoff; Halogene.

Es ist unmöglich, die vielen Untersuchungen über aktiven Stickstoff hier wiederzugeben, die z. T. schwer miteinander in Einklang zu bringen sind. Vielleicht trifft die Ansicht von Kaplan und Carlo<sup>233)</sup> das Richtige, die wegen der langen Lebensdauer und des Verhaltens gegen Katalysatoren annehmen, daß aktiver N atomar ist und daß die metastabilen Moleküle, die im aktiven Stickstoff nachgewiesen sind, unter dem Einfluß der Vereinigung der N-Atome zu Molekülen gebildet werden. Beim Wasserstoff ist ebenfalls die einatomige aktive Form durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen; dagegen hat sich die Annahme, daß auch H<sub>3</sub> darstellbar sei, experimentell noch nicht bestätigen lassen<sup>234)</sup>.

<sup>230)</sup> Vgl. z. B. Christiansen, Ztschr. Elektrochem. 34, 638 [1928].

<sup>231)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 399 [1928].

<sup>232)</sup> Ebenda 58, 2527 [1926].

<sup>233)</sup> Nature 121, 906 [1928].

<sup>234)</sup> Schawab u. Seuferling, Ztschr. Elektrochem. 34, 654 [1928], konnten neuerdings durch einen eleganten, sehr empfindlichen Mikro-Nachweis zeigen, daß im Ozonisator geringe

Sehr wesentliche Ergebnisse sind in der Fluorchemie erzielt: Eine große Reihe von Verbindungen, über deren Existenzbedingungen man bisher nichts wußte, konnte dargestellt werden: so wurden  $\text{ClF}$  und  $\text{NF}_3$  im Ruff'schen Laboratorium entdeckt;  $\text{OF}_2$  ist von Damiens sehr wahrscheinlich gemacht. Auch die Darstellung der höchsten Fluoride der Elemente der 8. Gruppe durch Ruff ist ein großer Fortschritt, und man darf sich mancherlei, namentlich auch für die Systematik, von der näheren Untersuchung dieser Verbindungen versprechen; da Ruff selbst in dieser Zeitschrift kürzlich über seine neuesten Untersuchungen berichtet hat<sup>235</sup>), erübrigert sich ein Eingehen auf diese wichtigen Arbeiten an dieser Stelle. Auch der Darstellung und Untersuchung des  $\text{S}_2\text{F}_2$  durch Centnerszwer und Strenk<sup>236</sup>) sei gedacht, eines aus  $\text{AgF}$  und S zu gewinnenden Gases, das in seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften dem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ähnlich ist; F. — 105,5; Kp. — 99°.

Auch beim Chlor konnte eine neue, einfach gebaute Verbindung entdeckt werden. Bodenstein, Harteck und Padelt<sup>237)</sup> beobachteten bei der photochemischen Zersetzung von  $\text{ClO}_2$  die Bildung eines tiefbraunen Öles, das sich als  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  erwies; es ist viel schwerer flüchtig als die übrigen Cl-Oxyde (bei Zimmertemperatur  $\sim 1$  mm Dampfdruck) und erstarrt bei  $-1^\circ$  zu Kristallen, die etwa die Farbe des  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  haben; daß es, insbesondere im Gemisch mit anderen Chloroxyden sowie bei der Berührung mit Wasser, Holz usw. heftig explodiert, ist bei einem Chloroxyd nicht weiter wunderzunehmen.

[A. 30.]

Mengen eines aktiven Wasserstoffs entstehen, jedoch kann es sich dabei nach Angabe der Autoren auch um atomaren Wasserstoff handeln.

<sup>235)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 737 [1928].

<sup>236)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 914 [1925].

<sup>237)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 147, 233 [1925].

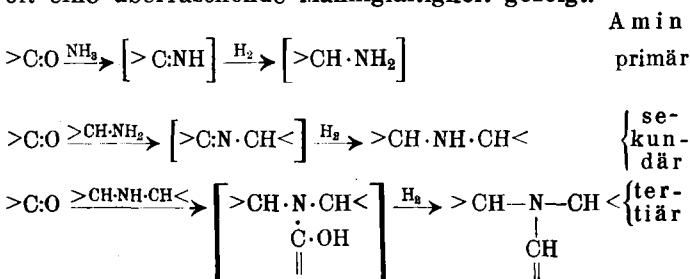
# Über eine neue Synthese des Ephedrins und verwandter Aminoalkohole.

Von A. SKITA, gemeinsam mit F. KEIL.

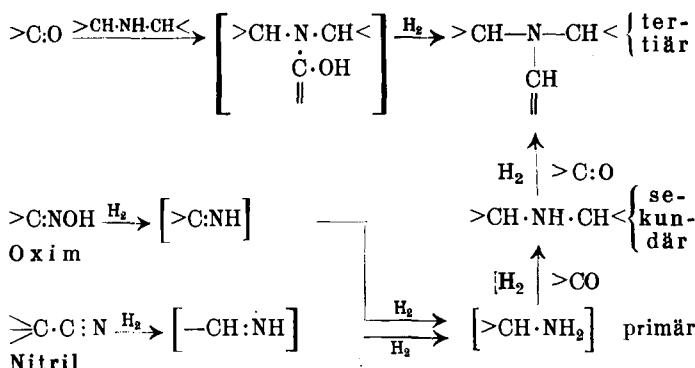
Vorgetragen am 9. Februar 1929 auf der nordwestdeutschen Dozentenvereinigung in Göttingen

(Eingeg. 22. März 1929.)

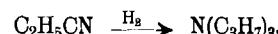
Während die Reduktionskatalyse mit Platinmetallen in saurer Lösung je nach der Menge und Dissoziationsfähigkeit der zugesetzten Säure eine Variation der Intensität der Wasserstoffaufnahme gestattet, welche für die Darstellung partiell- und totalhydrierter Stoffe wichtig geworden ist, hat die Platin-Katalyse in ammonikalischer oder basischer Lösung durch den Eintritt des Stickstoffs in die Reaktion oft eine überraschende Mannigfaltigkeit gezeigt.



So konnte ich bereits im Vorjahr in Bonn mitteilen, daß Carbonylverbindungen hierbei unter Überspringung mehrerer Zwischenstufen sekundäre Amine liefern, und kann heute noch hinzufügen, daß Carbonylverbindungen in den Anfangsgliedern hierbei — oft sogar als Hauptprodukt — tertiäre Amine bilden.



Dieser Reaktionsverlauf gilt in derselben Weise auch für die Oxime und Nitrile, von denen Hans Rupes für letztere die Bildung sekundärer Amine bei der Reduktion höhermolekularer Nitrile bereits festgestellt hatte. In Ergänzung zu diesen schönen Arbeiten Rupes haben wir gefunden, daß die aliphatischen Nitrile bis zum Butyronitrit in guter Ausbeute



das Valeronitril, noch in Spuren bei der Reduktion tertiäre Amine ergeben, womit der Reduktionsmechanismus der Carbonylverbindungen mit dem der