

luidin, Anilin, den drei Phenylendiaminen und mit Harnstoff teils Eutektika, teils Verbindungen. Von den aromatischen Aldehyden bildet Zimtaldehyd mit den beiden Naphtholen sowie mit o-Nitrophenol keine Verbindungen, wohl aber mit m- und p-Nitrophenol, Brenzcatechin und Resorcin. Die Neigung des Salicylaldehyds zur Bildung von Verbindungen mit Phenolen ist erheblich geringer. Meist entstehen Eutektika, erst mit Pikrinsäure bilden sich Verbindungen 1:1 und 1:2 Mol. Aldehyd. Dieses Verhalten stimmt mit den obenerwähnten Feststellungen Weißenbergers über den Salicylaldehyd vollkommen überein. — In einer zusammenfassenden Darstellung hebt P. Pfeiffer²⁸⁾ die Bedeutung der Koordinationslehre für die organische Chemie hervor. Besondere Berücksichtigung erfahren die inneren Metallkomplexe der natürlichen organischen Farbstoffe Chlorophyll, Hämoglobin, Thuracin und deren Muttersubstanz, das Äthioporphyrin. Dann werden die reinen organischen, assoziativen Molekülverbindungen besprochen, besonders Hypnal, Trigemmin, Kompral und Veramon, ferner die Verbindungen von Sarkosinanhidrid und Tryptophan und diejenigen des Digitonins. Schließlich wird auf die Bedeutung der organischen Molekülverbindungen für die Adsorptionstheorie in ihrer Anwendung beim Gerben, Färben, bei den Verbindungen der Enzyme mit ihren Substraten und für die Jodstärke hingewiesen. — Organische Molekülverbindungen, in denen ein Molekül als Koordinationszentrum fungiert, entdeckte H. Reinhboldt²⁹⁾ in den Molekülverbindungen der Desoxycholsäure und Apocholsäure mit verschiedenen Fettsäuren. Die Gallensäuremoleküle sollen sich um die Fettsäuremoleküle als Koordinationszentrum gruppieren. Bei der Untersuchung der gesamten Reihe der Paraffincarboncholsäuren wurden die bestimmten Koordinationszahlen 1, 3, 4, 6, 8 gefunden. Molekülverbindungen dieses Typus werden als Molekülverbindungen höherer Art bezeichnet.

3. Radikale.

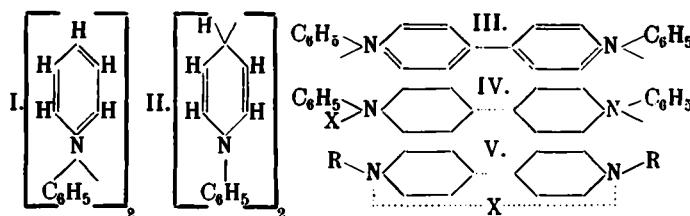
Das Auftreten freier Radikale bei chemischen Umsetzungen studierten H. Wieland und Mitarbeiter³⁰⁾. Acylazotriarylmethane mit aromatischen Acylen sind wesentlich unbeständiger als Arylazo-triarylmethane. Sie spalten unter primärer Bildung der freien Radikale Stickstoff ab und bilden Acyltriarylmethane oder Benzopinaline nach der Gleichung: $R_3C \cdot N = N \cdot COR' \rightarrow$

²⁸⁾ Naturwiss. 14, 1100 [1926]; Chem. Ztbl. 27, I, 833.

²⁹⁾ LIEBIGS Ann. 451, 256; Chem. Ztbl. 27, I, 1569.

³⁰⁾ LIEBIGS Ann. 446, 31, 49; 452, 1; Chem. Ztbl. 26, I, 1161, 1163; 27, I, 1448.

$R_3C \cdot COR' + N_2$. Die Varierung des Radikals R' ergibt für $R' = C_6H_5$, C_6H_5 Zersetzung in $(C_6H_5)_3C$ und ein tiefrotes Radikal, das sich mit $(C_6H_5)_3C$ zum Pinakolin vereinigt. Ist $R' = CH_3$, $CH(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, so erfolgt auch hier Spaltung, jedoch weniger leicht als bei aromatischen Radikalen. Es bilden sich karminrote Radikale, deren Existenz durch Bindung an Sauerstoff in Form der Diacylperoxyde nachgewiesen werden kann. — Die Bildung freier Ammoniumradikale beschreiben E. Weitz und Mitarbeiter³¹⁾. Im Gegensatz zu den betreffenden N-benzyl- und N-alkylverbindungen erwiesen sich die N-phenylpyridiniumradikale als „edler“. Beim bis-N-phenylpyridinium ist der Radikalcharakter entschieden weniger ausgeprägt. N-phenylpyridiniumchlorid wird bei der Reduktion in die „Leukoverbindung“ bis-N-phenylpyridinium I bzw. N,N-diphenyl-tetrahydropyridyl II übergeführt. Diese Leukoverbindung geht bei be-



schränktem Luftzutritt in das rote Kristalle bildende Radikal N,N-diphenyl- γ,γ' -dipyridinium über. Im Gegensatz zu Emmert³²⁾, der in den tiefgefärbten Verbindungen dimere Chinhydrone sieht, konnte Weitz be- weisen, daß die erhaltenen Halogenverbindungen tatsächlich monomolekulare Mono- oder Subhalogenide IV bzw. V sind. Weitz und Mitarbeiter verallgemeinern ihre Ergebnisse dahin, daß sie sagen, alle merichinoiden Salze seien monomolekular als Radikale zu formulieren, die ihnen zugehörigen „Chinhydronebasen“ dagegen bi- molekular.

A. Löwenstein und Mitarbeiter³³⁾ haben sich mit den Farberscheinungen beschäftigt, die beim 2,2'-Dioxytetraphenyl-bernsteinsäure-bislacton in Lösung bei höherer Temperatur auftreten. Die Radikallösung folgt nicht dem Beerschen Gesetz, denn die Farbintensität in siedendem Äthylenbromid nimmt beim Verdünnen stark zu. [A. 82.]

(Fortsetzung folgt.)

³¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 159; 59, 432, 2307; 60, 545, 1203; Chem. Ztbl. 24, I, 777; 26, I, 2795, II, 2711; 27, I, 2296, II, 244.

³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 156; Chem. Ztbl. 24, I, 777.

³³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 601, 2643; Chem. Ztbl. 25, I, 1988; 26, I, 1155.

Hochtemperaturtechnik und neue Fluoride.

(Vorführungen und Versuche.)

Von Prof. Dr. O. RUFF.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

(Eingeg. 22. Mai 1929.)

Die Kenntnis der bereits veröffentlichten Arbeiten darf als bekannt vorausgesetzt werden. Was an Neuem hinzugekommen ist, wird nur soweit geschildert, als es zum Verständnis der im nachstehenden geschilderten Vorführungen und Versuche notwendig ist.

Im Gebiet hoher Temperaturen habe ich gemeinsam mit Hans Müller die Dampfdrucklinien von Eisen, Kobalt und Nickel so genau als möglich ermittelt. Das beistehende Diagramm (Abb. 1) zeigt das Ergebnis der Messungen.

Soweit die Literatur bereits Angaben zu diesem Diagramm enthält¹⁾, stammt deren experimentelle

Grundlage von uns. Wir haben vor etwa 20 Jahren Näherungswerte der Temperaturen des Siedens dieser Metalle unter etwa 30 mm Druck veröffentlicht, die wir beim Studium ihrer Löslichkeitslinien für Graphit beobachtet hatten²⁾. Eine Nachprüfung war nötig. Sie geschah in unserem geschlossenen Kohlenrohrwiderstands-

¹⁾ Russell W. Miller, Ind. Engin. Chem. 34/35, 17 [1925]. Zwikker, Physica Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde 7, 241 [1928].

²⁾ Ruff u. Bormann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 88, 386, 397 [1914]. Ruff u. Keil, ebenda 88, 410 [1914].

ofen³), den wir inzwischen mit der Verwendung doppelwandiger, wassergekühlter Wände wesentlich verbessert haben (Abb. 2). Auch die Ablesevorrichtung ist gegen früher geändert worden, entsprechend Abb. 3. An die Stelle der Skalaablesung ist eine Nullablesung getreten; der Wolframdraht, an dem das Siedegefäß hängt, wird auf eine Welle gewickelt, deren Drehungen an einer Kreisscheibe abgelesen werden, und das Steigen und

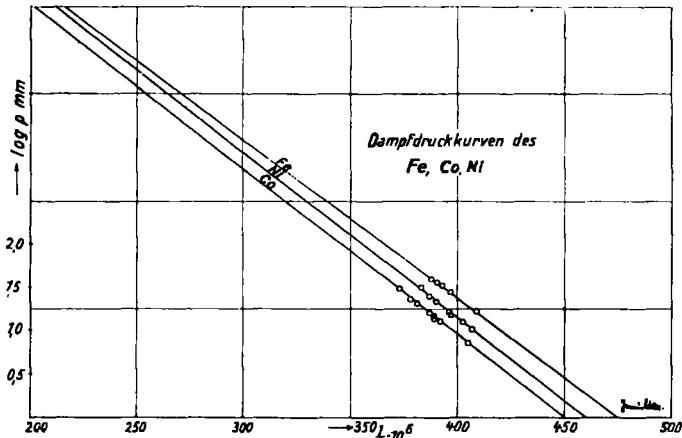


Abb. 1.

Fallen des Gefäßes zu verfolgen gestalten. (Der Ofen wird im Betrieb vorgeführt.) Bedauerlich ist, daß die Extrapolation der Siedetemperaturen aus den Gewichtstemperaturkurven der Versuche nach wie vor nur dadurch zuverlässig gestaltet werden kann, daß sie auf verschiedene Weise und auf Grund einer mehrfachen Wiederholung der Versuche durchgeführt wird. Wir werden darüber demnächst ausführlich berichten.

Die mannigfachen Reaktionen unserer feuerfesten Oxyde mit Wolfram und anderen schwerflüchtigen Me-

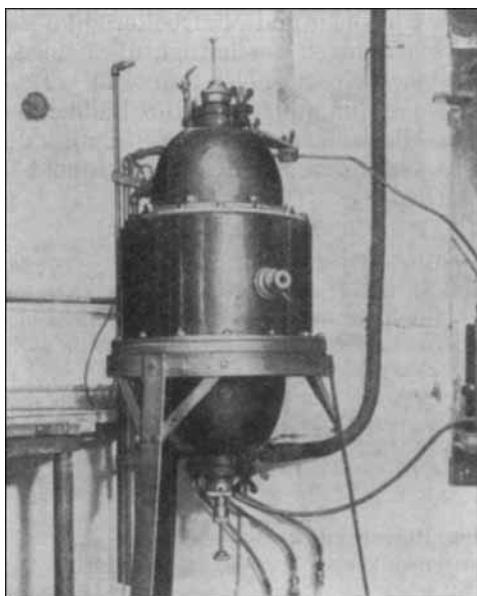


Abb. 2. Elektrischer Kohlenwiderstandsofen, gegenwärtige Form.

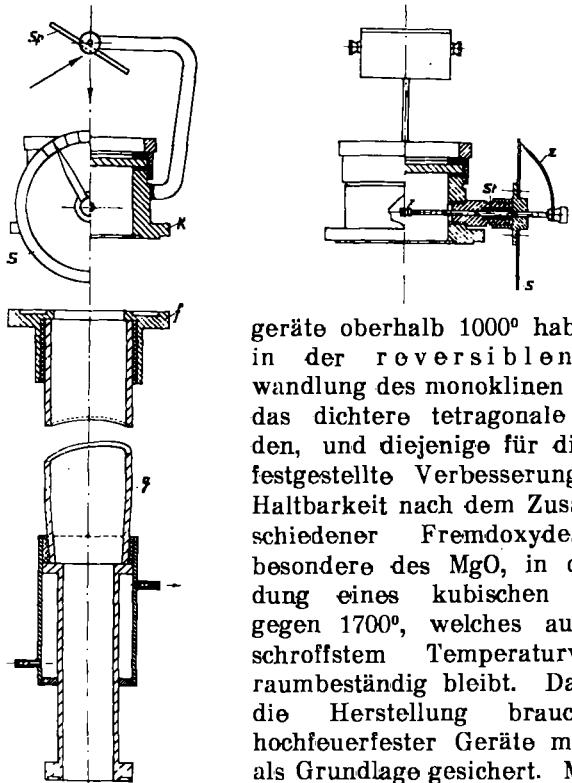
tallen im Gebiet sehr hoher Temperaturen, zum Beispiel $W + 3CaO = WO_3 + 3Ca$, haben uns veranlaßt, nun auch dem Studium dieser Reaktionen etwas energischer nachzugehen.

Ein anderes altes Arbeitsgebiet⁴) habe ich gemeinsam mit Fritz Ebert, dem verdienstvollen Röntgenographen meines Instituts, mit der Keramik hoch-

³) Ruff, Ztschr. Elektrochem. 20, 177 [1914].

⁴) Ruff u. Lauschke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 97, 73 [1916]; Sprechsaal 49, Nr. 36—46 [1916].

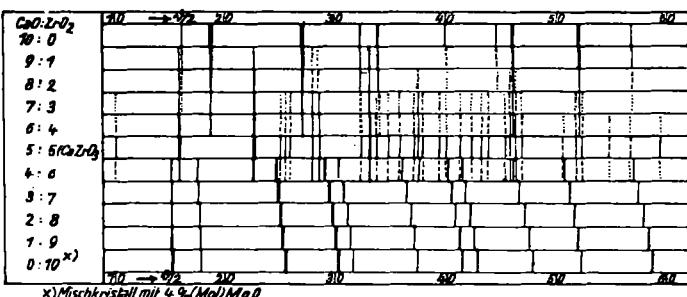
feuerfester Stoffe⁵) wieder aufgenommen. Erst die röntgenographischen Arbeitsverfahren haben uns die Weiterbearbeitung seines Aufgabenkreises ermöglicht. Die Hauptursache für das Reißen reiner Zirkon-

Abb. 3.
Ablesevorrichtung.

geräte oberhalb 1000° haben wir in der reversiblen Umwandlung des monoklinen ZrO_2 in das dichtere tetragonale gefunden, und diejenige für die einst festgestellte Verbesserung ihrer Haltbarkeit nach dem Zusatz verschiedener Fremdoxyde, insbesondere des MgO , in der Bildung eines kubischen Gitters gegen 1700°, welches auch bei schroffstem Temperaturwechsel raumbeständig bleibt. Damit ist die Herstellung brauchbarer, hochfeuerfester Geräte mit ZrO_2 als Grundlage gesichert. Mit dem weiteren Ausbau unseres Erfahrungsschatzes auf dieser Grundlage sind wir beschäftigt, indem

wir röntgenographisch und in Schmelzdiagrammen die verschiedenen binären Systeme des ZrO_2 untersuchen, welche über etwa 1800° noch fest sind.

Es seien nur zwei der bisher festgestellten Diagramme gezeigt, und zwar diejenigen des ZrO_2 — CaO und ZrO_2 — ThO_2 , (Abb. 5 und 7). Zur Aufnahme der

Abb. 4. Röntgenogramme des Systems ZrO_2 — CaO .

Röntgendiagramme im Gebiet hoher Temperaturen hat Herr Ebert Heikameras konstruiert, die bis fast 3000° reichen; zur Ermittlung der Temperaturen beginnenden Schmelzens benutzen wir ein Acetylengebläse (Abb. 6) zum Brennen der Geräte Wolframdraht-Zirkonöfen. (Die Einrichtungen werden im Laboratorium vorgeführt.) Die Art der Auswertung der Röntgenogramme lehrt eine Betrachtung der Abb. 4.

Die Bemühungen um das Fluor und seine Verbindungen haben bekanntlich zur Darstellung des Stickstoff-3-fluorids und

⁵) Ruff u. Ebert, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 180, 19 [1929]. Ruff, Ebert u. Stephan, ebenda 180, 215 [1929]. Ruff, Ebert u. Woitinek, ebenda 180, 252 [1929].

Chlorfluorids geführt⁶⁾). Da ersteres bei der Elektrolyse von $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ nur in kleiner Ausbeute (mit weniger als 6% Stromausbeute) neben N_2 entsteht, bemühten wir uns um bessere Darstellungsverfahren, z. B. ausgehend von den Stickstoffoxyden. Ein erheblicher Erfolg war diesen Bemühungen bis jetzt nicht beschieden; immerhin konnten wir bei der Gelegenheit feststellen, daß sich das Nitritfluorid NO_2F sehr leicht aus NO_2 und F_2 gewinnen läßt, aber eine etwas andere Siedetemperatur hat, als es nach Moissan und Lebeau⁷⁾ haben sollte. Es siedet bei -70° , und nicht -63° . Damit verschwindet die

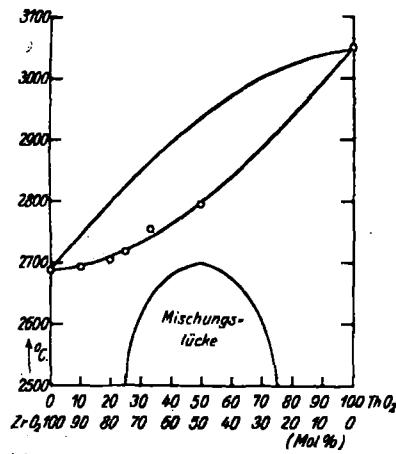


Abb. 5. Vermutliches Zustandsdiagramm des Systems ZrO_2 — ThO_2 .

unverständliche Ähnlichkeit der Siedetemperatur des NO_2F mit der des NO_2 ($\text{Kp. } 56^\circ$) aus der Literatur. (Vorführung von gasförmigem und flüssigem NO_2F , von denen das erstere fast farblos, das andere in größeren Mengen leicht gelb gefärbt ist.)

An Versuchen zur Chemie des Stickstofftrichlorides und Chlorfluorids seien folgende vorgeführt.

Das flüssige und gasförmige NF_3 ist völlig farblos, in Wasser wenig löslich und gegen Natronlauge usw. unempfindlich (Vorführung). Seine Mischungen mit Wasserstoff und Ammoniak sind brisant, explosiv und leicht durch Funken zu zünden (kleine Körbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten und gefüllt mit den Gasmischungen werden durch den elektrischen Funken gezündet); die Mischung mit Wasserdampf ist ungefährlich, aber um so interessanter, insofern, als sie nach der Zündung zur Bildung von braunem N_2O_3 und farblosem HF bzw. SiF_4 bzw. einem weißen Beschlag von SiO_2 an der Wandung des Gefäßes führt. (Ein längeres Rohr, gefüllt mit NF_3 und

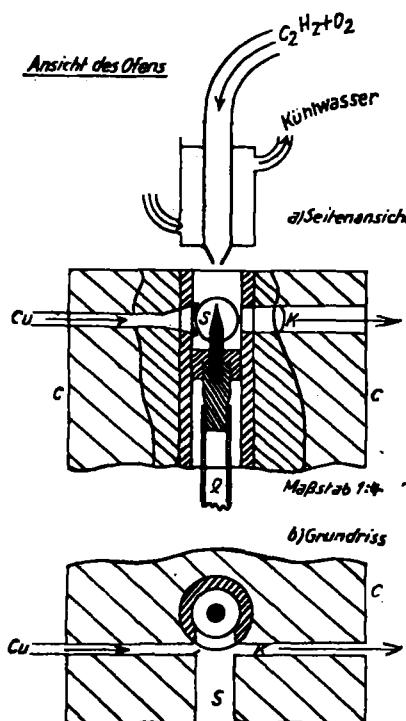


Abb. 6. Acetylengebläse-Ofen.

einigen Kubikzentimetern Wasser, wird zur Erhöhung des Dampfdrucks des letzteren auf etwa 60° erwärmt und dann elektrisch gezündet.)

⁶⁾ Ruff, Fischer u. Luft, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172, 417 [1928]. Ruff u. Ascher, ebenda 176, 257 [1928]. Ruff u. Fischer, ebenda 179, 161 [1929]. Ruff, Ztschr. angew. Chem. 41, 737, 1289 [1928].

⁷⁾ Moissan u. Lebeau, Compt. rend. Acad. Sciences 140, 1573, 1621 [1905].

Mischungen von Chlor und Fluor können, wie wir gleich zu Anfang unserer Arbeit festgestellt haben (war diese Feststellung doch der Ausgang für die Entdeckung der Verbindung), explosiv sein. Freedenhagen hat unsere Beobachtung bestätigt. Die Vereinigung beider Gase läßt sich aber auch mit fahler Flamme wie eine richtige Verbrennung leiten. Für die Vorführung be-

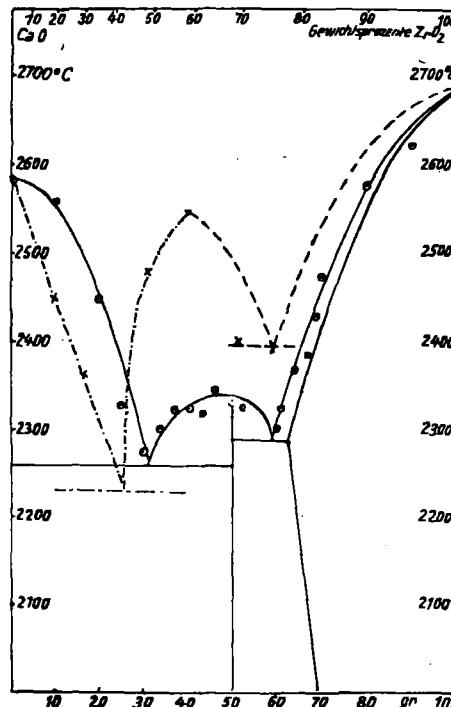


Abb. 7. Zustandsdiagramm des Systems ZrO_2 — CaO .

nutzen wir die beistehend gezeichnete Einrichtung (Abbildung 8).

Die Düse ist mit einem eingeschmolzenen Heizdraht unwickelt und wird geheizt, weil die Verbrennung ohne diese Wärmezufuhr unsicher wird. (Das Brennen wird gezeigt.)

Da das Chlorfluor mit dem Glas nach der Gleichung: $4\text{ClF} + \text{SiO}_2 = 2\text{Cl}_2\text{O} + \text{SiF}_4$ reagiert, benutzen wir zur Darstellung reinen Gases für die Verbrennungskammer natürlich nicht Glas, sondern Kupfer (Vorführung).

Gemeinsam mit Fritz Lässig habe ich die Bildungswärme des ClF in dem von v. Wartenberg beschriebenen Apparat ermittelt. Wir haben im Mittel +22 Cal. gefunden. Die Zahl ist sehr hoch, wenn man bedenkt, daß die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs +22 Cal. ist. Man müßte eine noch viel lebhafte Reaktion erwarten. Offensichtlich liegt der Unterschied darin, daß die H_2 -Moleküle beweglicher sind als die F_2 -Moleküle — vielleicht auch daran, daß unter sonst gleichen Verhältnissen Wasserstoff eine größere Zahl von Atomen enthält als das Fluor.

Dass die Zahl zuverlässig ist, ergibt sich aus unserer Messung der Bildungswärme des HF . Wir haben für den HF rund $+64,8 \pm 0,1$ Cal. gefunden gegenüber 64 ± 1 Cal. v. Wartenbergs. Unsere Zahlen bilden für diejenigen v. Wartenbergs eine erfreuliche Sicherung.

Von den Reaktionen des ClF , die durchaus ähnlich denen des F_2 sind, werden zwei gezeigt: diejenige mit Baumwolle, welche sofort Feuer fängt, und diejenige

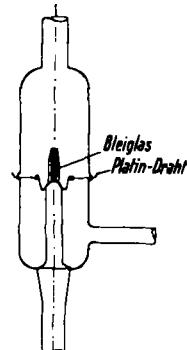


Abb. 8. Apparat zur Verbrennung von Fluor in Chlor.

mit Aluminium, das nach leichtem Erwärmen zündet. Beide Stoffe verbrennen bei gleicher Konzentration und Geschwindigkeit des Gasstromes nach unseren Erfahrungen in Chlorfluorid leichter als in Fluor.

Auch die Fortsetzung unseres Studiums der Fluoride der Edelmetalle gemeinsam mit Ascher hat einige Fortschritte gebracht. Bezüglich des Rhodiums wissen wir jetzt sicher, daß es neben RhF_3 auch noch ein höheres Fluorid, und zwar RhF_4 oder RhF_5 bildet; die analytische Arbeit dazu ist noch nicht be-

endet. Vorgeführt werden nur das schwarze PdF_3 und seine heftige Reaktion mit Wasserstoff, welche unter Feuererscheinung verläuft, sowie das lichtbraune CoF_3 , welches ein Fluoratom an alle möglichen Stoffe sehr leicht abgibt und in der präparativen Chemie eine erhebliche Rolle zu spielen bestimmt ist. (Es wird das lebhafte Aufglühen einer Mischung von CoF_3 und Si beim Erwärmen gezeigt.) Die Reaktion mit Schwefel hat J. Fischer weiter verfolgt, der nun selbst darüber berichten wird. [A. 87.]

Eine neue Fluor-Schwefelverbindung, das Schwefel-4-fluorid (vorläufige Mitteilung).

Von JOSEPH FISCHER und WERNER JAENCKNER.

(Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau, 23. Mai 1929.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Eingeg. 10. Juni 1929.)

Von den Fluoriden des Schwefels ist bis jetzt nur eines, das Schwefel-6-fluorid, sicher bekannt; es ist von Moissan und Lebeau¹⁾ direkt aus den Elementen dargestellt und näher untersucht worden. Hinweise auf die Existenzmöglichkeit weiterer Fluoride finden sich mehrfach in der Literatur, vor allem in den Veröffentlichungen von Ruff und seinen Mitarbeitern. Diese beobachteten bei der Umsetzung von Schwefel mit höheren Metallfluoriden — z. B. mit HgF_2 , AsF_5 , UF_6 , IrF_6 u. a. — das Auftreten eines charakteristischen, schwefelchlorürähnlichen Geruches, den sie einem dabei entstehenden niederen Schwefelfluorid zuschrieben.

Sodann haben Centnerszwer und Strenk²⁾ das bei der Umsetzung von Silberfluorid mit Schwefel entstehende Gas untersucht; sie glaubten, S_2F_2 erhalten zu haben. Es sprechen jedoch mehrere Gründe³⁾ dafür, daß das von ihnen analysierte Produkt nicht einheitlich war, sondern ein Gemisch verschiedener Schwefel-Fluor-Verbindungen darstellte.

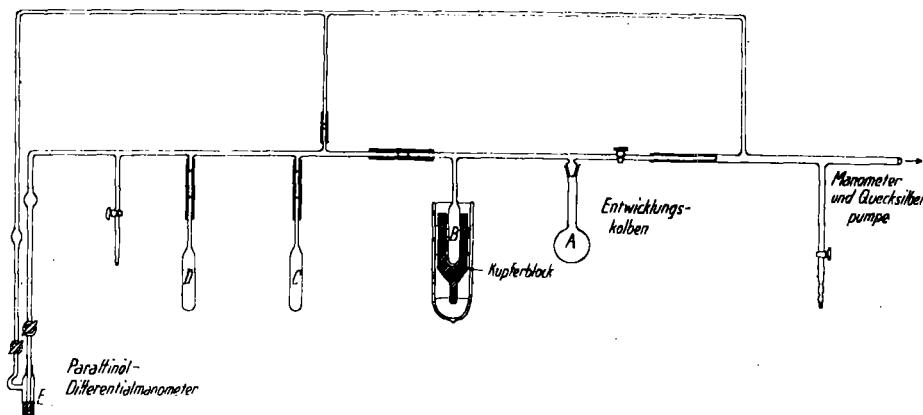


Abb. 1. Darstellungsapparatur.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung und Untersuchung der bei den obengenannten Reaktionen entstehenden Verbindungen wählten wir aus der Reihe der hierfür in Frage kommenden Fluoride auf Anregung von Herrn Prof. Ruff das von ihm gemeinsam mit Ascher⁴⁾ erst kürzlich dargestellte Kobalt-3-fluorid, welches einfach und billig herzustellen ist. Mischt man es mit Schwefel, so tritt bereits bei Zimmertemperatur eine Umsetzung ein, wie ein nach kurzer Zeit auftretender unangenehmer Geruch erkennen läßt.

¹⁾ Compt rend. Acad. Sciences 130, 865, 984, 1436 [1900].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2249 [1923]; 58, 914 [1925].

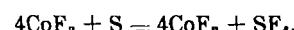
³⁾ S. a. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179, 183 [1929].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 738 [1928].

Erhitzt man die Mischung schwach, so geht die Reaktion explosionsartig und unter Feuererscheinung vor sich. Ähnlich heftig verläuft sie, wenn man zur Gewinnung der gasförmigen Reaktionsprodukte eine größere Menge des Gemisches in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum sich umsetzen läßt.

Es wurde deshalb die CoF_3 -Schwefel-Mischung mit der gleichen Gewichtsmenge Flußpat verdünnt, das Reaktionsgefäß zunächst gekühlt und das entweichende, unbekannte Gas in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert.

Die Umsetzung verläuft dann langsam im wesentlichen nach der Gleichung:



Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben

Sie besteht, soweit sie mit dem entwickelten Gas in Berührung kommt (einschließlich der gezeichneten Hähne) aus Quarz, da Glas angegriffen wird und sich mit einer Schicht von Schwefel überzieht. Da Gummi widerstandsfähig gegen das Gas ist, werden an Stelle von Hähnen z. T. Druckschlauchverbindungen, die durch Quetschhähne geschlossen werden können, verwendet. Die Druckmessungen geschehen — da Quecksilber ebenfalls angegriffen wird — unter Zuhilfenahme des Differentialmanometers E, das mit Paraffinöl gefüllt ist.

Zur Darstellung des Schwefelfluorids wird das Reaktionsgemisch in den Quarzkolben A eingefüllt, der nach dem Ansiegeln an die Apparatur mit Eiswasser gekühlt und evakuiert wird. In der Vorlage B sammelt sich allmählich eine weiße Kristallmasse. Zur Durchführung der Umsetzung wird die Temperatur von A innerhalb von zwei Tagen auf 120° gesteigert. Die Beendigung der Reaktion ist an dem Übergang der braunen Farbe der Ausgangsmischung

(CoF_3) in die des CoF_2 (rosa) zu erkennen. Das in B erhalten Rohprodukt ist in flüssigem Zustand schwach gelb gefärbt. Es wird in der üblichen Weise — unter Verwendung eines gekühlten Cu-Blockes und flüssiger Luft zur Kühlung der Vorlage — fraktioniert destilliert.

Die Hauptmenge des entwickelten Gases destilliert zwischen —120° und —90° und besitzt ein Molgewicht von rund 107 ($\text{SF}_4 = 108$). Dieselbe Gasmenge, mit der die Dichtebestimmung ausgeführt wurde, ist zur chemischen Analyse verwendet worden.

Zur Durchführung der Analyse wurde der Hahn des Dichtekolbens unter einer Mischung von NaOH und H_2O_2 geöffnet, die das Gas sehr schnell unter Bildung von Na_2SO_4 und NaF klar löste und selbst in den Kolben gesaugt wurde. In der so erhaltenen Lösung wurde das Fluor als CaF_2 gefällt, wobei